

Die Kinetik einiger komplexer Radikalreaktionen in Lösung untersucht mit zeitauflösender Elektronenspinresonanz

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

DANIEL RÜEGGE
von Frick AG

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1988
Zentralstelle der Studentenschaft



Die Kinetik einiger komplexer Radikalreaktionen in Lösung untersucht mit zeitauflösender Elektronenspinresonanz

INAUGURAL-DISSERTATION

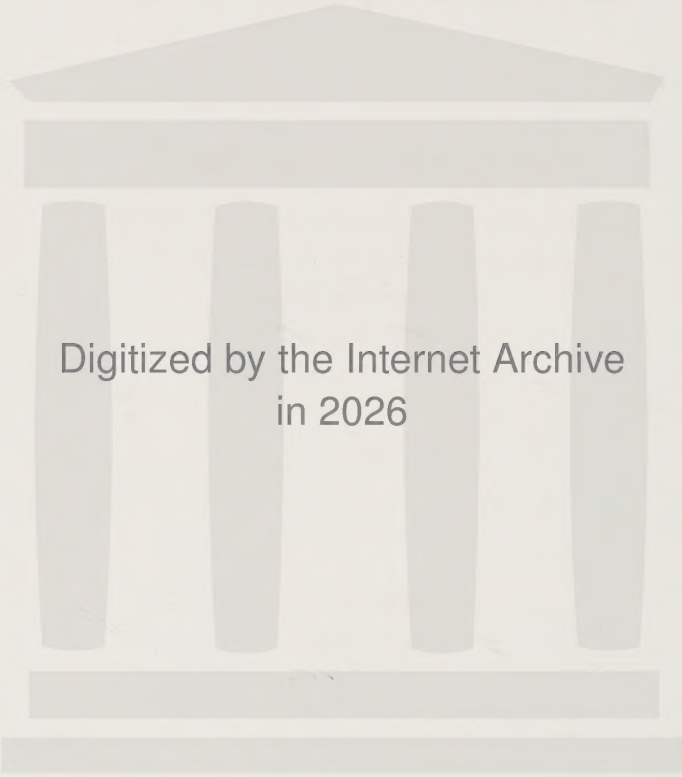
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

DANIEL RÜEGGE
von Frick AG

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1988
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern gewidmet

*" I'm preachin' dis sermon to show
It ain't necessarily so. "*

G. und I. Gershwin
'Porgy and Bess'

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer herzlich für sein Interesse an meiner Arbeit, deren konsequente Förderung sowie für die zahlreichen kritischen und anregenden Diskussionen.

PD Dr. Henning Paul hat als steter Quell des Fachwissens, guter Ratschläge, treffenden Humors und hartnäckiger Einwände in Diskussionen meine Arbeit und Ausbildung in entscheidender Weise mitgeprägt.

Cisco Jent danke ich für den Spass beim gemeinsamen Einarbeiten in 'digitale Welten' und die vielen Stunden Anhörens und Mitdenkens bei technischen Problemen, neuen Ideen und Projekten.

Susi Kehl hat in verdankenswerter Weise und mit viel Sorgfalt die Anzahl Druckfehler in dieser Arbeit minimiert.

Werner Fluhr verdanke ich einen ersten Hinweis auf das Simplex-Verfahren.

Meinen Kollegen am Institut, den Sekretärinnen sowie dem Personal der elektronischen und mechanischen Werkstätten sei für ihre Mitarbeit gedankt.

Frau I. Verhoolen gebührt mein Dank für das Ausführen zahlreicher GC-Analysen, das Anfertigen vieler Reinzeichnungen und die Synthese einiger Verbindungen.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. KINETISCHE ESR-SPEKTROSKOPIE	3
3. EXPERIMENTELLES	7
3.1. Apparatur	7
3.2. Erzeugungsrate	13
3.3. Bestimmung von Radikalkonzentrationen	17
3.4. Substanzen	19
3.5. Diffusionskoeffizienten und Viskositäten	20
3.6. Produktanalysen	20
4. DATENANALYSE	21
4.1. Statistische Grundlagen	21
4.2. Numerische Integration kinetischer Gleichungen	25
4.3. Nicht lineare Regression	26
4.4. Auswertealgorithmus	30
4.4.1. Übersicht	30
4.4.2. Datenaufbereitung	33
4.4.3. Realisierung und Beispiel	35
4.5. Inhomogene Konzentrationen	45
4.5.1. Problemstellung und Näherungen	45
4.5.2. Simulation	48
4.5.3. Beispiel	50

5. DECARBOXILIERUNG VON t-BUTOXICARBONYLRADIKALEN	52
5.1. Reaktionssystem	52
5.2. Messergebnisse	54
5.3. Diskussion	59
6. SELBSTTERMINATION VON 2,6-DI-t-BUTYLPHENOXYLRADIKALEN	61
6.1. Reaktionssysteme	61
6.2. Messergebnisse	65
6.2.1. 2,6-Di-t-butylphenoxy	65
6.2.2. 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy	71
6.2.3. Diffusionskoeffizienten und Viskositäten	73
6.3. Diskussion	74
7. UNTERSUCHUNGEN ZUR SELEKTIVITÄT	82
7.1. Reaktionssysteme	82
7.2. Messergebnisse und Diskussion	84
8. ZUSAMMENFASSUNG	90
9. TABELLEN	92
10. LITERATUR	106

1. EINLEITUNG

Radikale sind Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron. Sie treten in vielen chemischen Prozessen als kurzlebige, reaktive Zwischenstufen auf. Ihre Reaktionseigenschaften beeinflussen in entscheidendem Mass die Chemie der Atmosphäre [1], den Ablauf biologischer Vorgänge [2] sowie technische Prozesse, namentlich die Polymerisation von Kunststoffen durch radikalische Kettenreaktion. Durch ihre hohe Reaktivität verlaufen Radikalreaktionen im Gegensatz zu klassisch ionischen oft unselektiv. Ein gewünschter Reaktionskanal kann jedoch gegenüber anderen durch Erhöhen seiner Reaktionsgeschwindigkeit unter geschickt gewählten Bedingungen stark bevorzugt werden. Dies wird in letzter Zeit vermehrt zu organischen Synthesen ausgenützt [3]. Häufig können auch früher unverstandene Produktverteilungen organischer Reaktionen mit radikalischen Zwischenstufen erklärt werden [3, 4].

Die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten elementarer Reaktionsschritte ist Voraussetzung sowohl für die Entwicklung von Modellvorstellungen zum Verständnis radikalischer Reaktionen, wie auch zur Optimierung von Produktausbeuten. Zur Bestimmung kinetischer Konstanten werden Radikale meist auf photochemischem Weg erzeugt und mit optischer oder Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie nachgewiesen. In zeitauflösenden Messungen werden die Signale bei intermittierender Bestrahlung aufgezeichnet und die Geschwindigkeitskonstanten durch Analyse nach dem erwarteten Zeitgesetz gewonnen. Ihre sichere Bestimmung ist äusserst schwierig, wie teilweise widersprüchliche Zahlenwerte in der Literatur [5] zeigen. Die Untersuchungen beschränken sich deshalb auch grösstenteils auf einfache Reaktionssysteme. In unserer Arbeitsgruppe [6] wurde die Diffusionskontrolle der Selbsttermination von Radikalen in Lösung mit zeitauflösender ESR untersucht und mit Modellrechnungen verglichen [7-12]. Der Ausbau der experimentellen Technik ermöglichte auch das Studium zusätzlicher Nebenreaktionen 1. Ordnung, wie Radikal-Molekül-Reaktionen mit einem zugesetzten Substrat [13-16], sowie die kinetische Analyse eines ersten 2-Radikalsystems mit gleichzeitiger Bestimmung von 5 kinetischen Konstanten [17].



In dieser Arbeit wird die Methode weiterentwickelt und auf allgemeine, komplexe Reaktionssysteme ausgedehnt. Besonderes Gewicht wird auf die Erarbeitung eines neuen Auswerteverfahrens gelegt. Seine Möglichkeiten werden zur Untersuchung von Radikalreaktionen eingesetzt, die ungewöhnliche kinetische Eigenschaften zeigen und der bisherigen Analyse nicht zugänglich waren.

Kapitel 2. enthält eine Einführung in die kinetische ESR-Spektroskopie, die in dieser Arbeit angewandt wird, Kapitel 3. den experimentellen Aufbau mit einigen Verbesserungen und Erweiterungen. Kapitel 4. widmet sich der Datenanalyse. Die Möglichkeiten und Grenzen der Methode werden an einem Beispiel gezeigt. In den folgenden Kapiteln werden Radikalreaktionen untersucht und die Ergebnisse diskutiert:

t-Butoxycarbonylradikale werden gleichzeitig mit t-Butylradikalen durch Photolyse von Pivalinsäure-t-butylester in Lösung erzeugt. Die Konstante der Decarboxylierung wird zusammen mit Konstanten der Selbst- und Kreuztermination sowie der Erzeugungsrate aus dem Zeitverhalten der Radikale bestimmt und mit Literaturwerten verglichen (Kapitel 5.).

Die Selbsttermination von 2,6-Di-t-butyl-phenoxyradikalen in Lösung verläuft nicht vollständig diffusionskontrolliert. Die Abweichungen werden für zwei ausgewählte Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Sie können im Rahmen eines einfachen Modells auf Solvationseffekte zurückgeführt werden. Die Resultate schliessen Erklärungen, die aus der Literatur bekannt sind, mindestens teilweise aus (Kapitel 6.).

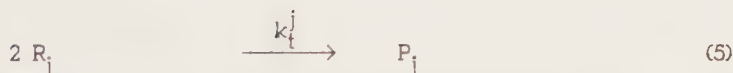
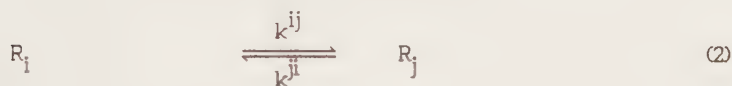
Effekte chemischer Selektivität können in einem 2-Radikalsystem allein durch grosse Unterschiede in den Terminationskonstanten hervorgerufen werden. Am Beispiel zweier Systeme werden die starke Abhängigkeit der Radikalkonzentrationen von den experimentellen Bedingungen sowie der Einfluss auf die Produktverteilung bestätigt (Kapitel 7.).

Die Arbeit schliesst mit Zusammenfassung, einer Zusammenstellung der Tabellen und der Angabe der verwandten Literatur.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert [18, 19].

2. KINETISCHE ESR-SPEKTROSKOPIE

Die in dieser Arbeit untersuchten Radikale werden durch UV-Bestrahlung einer geeignet zusammengesetzten Lösung erzeugt. Die Radikalreaktionen werden durch das allgemeine Reaktionsschema (1-5) beschrieben:



In (1) entstehen verschiedenartige Radikale R_i und R_j mit den Erzeugungsraten I_i° und I_j° durch photolytische Spaltung oder Photoreduktion aus zusammengesetzten Substraten. Fragmentationen, Umlagerungen oder bimolekulare Reaktionen pseudo 1. Ordnung mit einer Substanz im Überschuss wandeln die Radikale mit den Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung $k_{ij}^{\text{ij}}, k_{ji}^{\text{ii}}$ ineinander um (2). Durch Selbst- und Kreuzterminationen (3-5) reagieren sie mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{t1}^{\text{i}}, k_{x}^{\text{ij}}$ und k_t^{j} zu diamagnetischen Produkten ab. Reversible Terminationen (3) führen zur Rückbildung der Radikale R_i aus den Produkten mit k_{i1}^{i} . Die Reaktionen werden in einem ESR-Spektrometer ausgeführt, die Radikale können so bei stationärer Bestrahlung anhand ihrer Spektren identifiziert werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird der Lichtstrahl durch eine Sektorscheibe periodisch unterbrochen. Die ESR-Signale der Radikale werden als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Bei tiefer Sektorfrequenz vermögen die Radikale der Lichtänderung zu folgen, die so erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile geben hauptsächlich den Verlauf

der Lichtintensität wieder. Bei hoher Frequenz reagieren die Radikale zu träge, und die Profile zeigen keine Struktur. Im Zwischenbereich sind sie nach Massgabe der Geschwindigkeitskonstanten verzerrt und eignen sich gut zur kinetischen Analyse. Die Sektorfrequenz wird deshalb so gewählt, dass die Zeit einer Hellperiode ungefähr gleich der Lebensdauer der Radikale, 1-10 ns, ist. Ausgehend von einem kinetischen Modell für die Radikalreaktionen werden die Geschwindigkeitskonstanten durch Anpassen berechneter Konzentrations-Zeit-Profile an die gemessenen ermittelt. Erstere werden durch Integration der dem Modell zugehörigen kinetischen Gleichungen erhalten. Diese sind von der Form

$$\frac{d[R_i(t)]}{dt} = I_i(t) - 2 \cdot k_t^i [R_i(t)]^2 - \sum_{j \neq i} k_x^{ij} [R_i(t)] \cdot [R_j(t)] - \sum_{j \neq i} k_i^{ij} [R_i(t)] + \sum_{j \neq i} k_j^{ji} [R_j(t)]. \quad (6)$$

Das Differentialgleichungssystem enthält für alle an den Reaktionen beteiligten Radikale und instabilen Produkte je eine Differentialgleichung.

Die Form der zeitabhängigen Erzeugungsrate $I_i(t) = I_i^0 \cdot f(t)$ ist durch das Profil der Lichtintensität $f(t)$ bestimmt. Da der Sektor den Lichtstrahl nur innert endlich kurzer Zeit abdecken oder wieder durchlassen kann, ist $f(t)$ keine perfekte Rechteckfunktion. Durch diesen sogenannten Halbschattenfehler sind die Übergänge zwischen Hell- und Dunkelperiode schleifend. Da der Verlauf der Lichtintensität die Resultate und die Qualität der Anpassungen entscheidend beeinflusst, ist die genaue Kenntnis von $f(t)$ nötig. Die früher gebräuchliche Methode, die Profile im Bereich des Halbschattens nicht auszuwerten [7-16], wird nicht mehr verwandt, da der Informationsverlust durch die Beschränkung auf etwa die Hälfte der Datenpunkte für die hier untersuchten komplexen Reaktionssysteme zu gross ist. Eine Methode zur bequemen Erfassung und Behandlung des Halbschattenfehlers wird in Kapitel 3.2. vorgestellt.

Aus einer guten Anpassung resultieren kinetische Konstanten, Konzentrationsverhältnisse und apparative Grössen. Schlechte Übereinstimmungen zwischen Experiment und Anpassung deuten auf ein falsches oder zumindest unvollständiges kinetisches Modell für das betrachtete System hin. Für eine kinetische Messung wird wie folgt vorgegangen:

Die Messlösung, die sich in einer flachen Quarzzelle im Probenraum des ESR-Spektrometers befindet, wird mit einer Photolyselampe in einem geeigneten Wellenlängenbereich bestrahlt. Um Verarmung an Edukten, den Aufbau störender Produkte und starke Temperaturgradienten zu vermeiden, wird frische Lösung mit konstanter Geschwindigkeit durch die Zelle geleitet. Entlang den Aussenseiten der Zelle wird ein Stickstoffstrom geregelter Temperatur geführt. Die Spektren der Radikale werden bei stationärer Bestrahlung aufgezeichnet und die Linienmuster den Radikalen R_i zugeordnet. Für eine Radikalsorte R_i wird im Spektrum eine möglichst intensive Linie ausgesucht, die nicht mit Linien anderer Radikale überlagert. Ihre Amplitude wird bei rotierendem Sektor aufgezeichnet, digitalisiert und als $s_i(n)$ in den Speicherkanälen $n=t/\tau$, $n=0..511$ eines Mehrkanalspeichers mit Kanalzeit τ abgelegt. Der Zeitnullpunkt $t=0$ liegt kurz vor der Hellperiode. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden 20'000–200'000 Zerfälle im Speicher aufsummiert. Für alle anderen Radikalsorten wird gleich verfahren. Über die gesamte Messzeit müssen Sektorfrequenz, Lichtintensität und chemisches System stabil bleiben, um systematische Verzerrungen der Signal-Zeit-Profile zu vermeiden. Für Radikale im thermischen Gleichgewicht nach Boltzmann gilt

$$s_i(n) = c_i \cdot [R_i](n \cdot \tau) \quad (7)$$

mit den Empfindlichkeitskonstanten c_i . Radikale, deren Energiezustände nicht nach Boltzmann besetzt sind, können nicht analysiert werden. Sind Radikalreaktionen 2. Ordnung beteiligt, werden die Signal-Zeit-Profile durch inhomogene Konzentrationen verzerrt, und Gleichung (7) gilt nicht exakt. Für Reaktionen reiner 2. Ordnung konnte gezeigt werden [20], dass Verzerrungen durch Absorption des Photolyselichts für optische Dichten ≤ 1 im eingestrahlten Wellenlängenbereich vernachlässigbar sind. Auf ein stark inhomogenes Reaktionssystem wird in Kapitel 4.5. eingegangen.

Wie in Kapitel 4. ausgeführt, muss zur Auswertung die Konstante c_i für mindestens ein Radikal R_i bestimmt werden. Dazu wird bei stationärer Bestrahlung das zur Konzentration proportionale Doppelintegral D_i des Spektrums aufgenommen und über das Doppelintegral D_r eines Referenzradikals R_r bekannter Konzentration in $[R_i^\infty]$ umgerechnet. Die Radikalkonzentration des Referenzradikals wird in einem separaten Experiment ermittelt (Kapitel 3.3.). Wenn das Signal am Ende der Hellperiode, s_i^0 , seinen stationären Wert s_i^∞ erreicht, gilt

$$c_i = s_i^\infty / [R_i^\infty]. \quad (8)$$

Dieses aus früheren Arbeiten übernommene Verfahren wird um die Möglichkeiten erweitert, die Restriktion $s_i^\infty = s_i^0$ zu umgehen und alternativ bei rotierendem Sektor gemessene Konzentrationen $[R_i^m]$ zur Auswertung zu benutzen (Kapitel 4.4.2.). Sie werden zur Analyse der in Kapitel 6. vorgestellten Systeme angewandt.

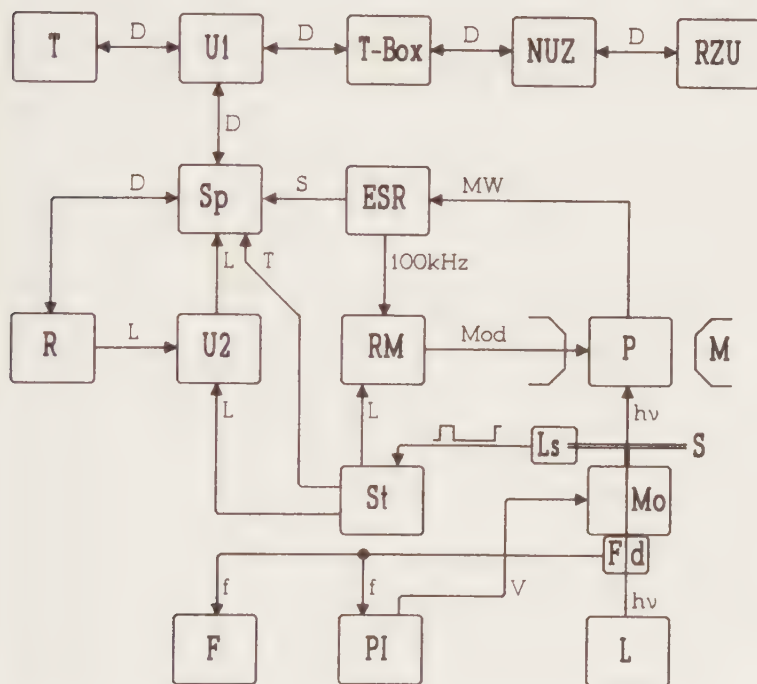
Das Profil der Erzeugungsrate $f(t)$ wird in einem eigenen Experiment ermittelt (Kapitel 3.2.).

Die Signal-Zeit-Profile und Radikalkonzentrationen werden an das Rechenzentrum transferiert und mit einem Programm ausgewertet. Das Auswerteverfahren wird in Kapitel 4. beschrieben.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Apparatur

Die Apparatur wurde weitgehend aus früheren Arbeiten [8, 15] übernommen und teilweise erweitert oder verbessert. Figur 1 zeigt die Anordnung.



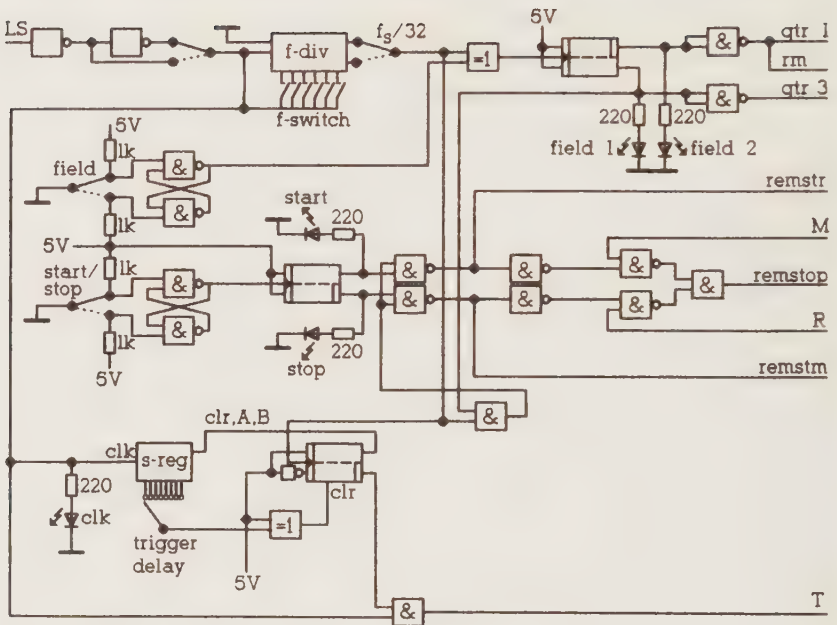
Figur 1: Blockschema der kinetischen Messapparatur mit **T** Terminal, **U1** Umschalter, **T-Box** Datenübertragungsgerät, **NUZ** Netzwerk, **RZU** Rechenzentrum der Universität, **Sp** Speicher, **ESR** Spektrometer, **R** Tischrechner, **U2** Umschalter, **RM** Rechteckmodulationseinheit, **P** Probe, **M** Magnet, **St** Steuereinheit, **Ls** Lichtschranke, **Mo** Motor, **Fd** Frequenzdetektor, **F** Frequenzzähler, **PI** Regelung Motor, **L** Lampe, **D** Datenleitung, **S** Signalleitung, **MW** Mikrowelle, **L** Steuerleitung, **T** Trigger, **Mod** Modulationssignal, **h ν** Lichtstrahl, **f** Frequenz, **V** Speisespannung

Sie besteht aus einem Varian E-109 **ESR**-Spektrometer mit Feld-Frequenz-Stabilisierungseinheit (Varian E 272B), NMR-Gaussmeter (Varian E 500) und Frequenzzähler **F** (Hewlett-Packard 5342A), einer Lichtquelle **L**, deren Lichtstrahl durch eine mit Motor **Mo** angetriebene Sektorscheibe **S** unterbrochen wird, einem Vielkanalspeicher **Sp** (Nicolet 1190 mit AD-Wandler 171/2), einer zentralen Steuereinheit **St**, einem Tischrechner **R** (Hewlett-Packard 9825A mit Graphics Translator 1350A und Display 1311A) für einfache Auswertung und Datenspeicherung sowie einer Verbindung von Speicher und Terminal **T** zum Grossrechner (NAS AS/XL V60) der Universität (RZU). Das Licht **h ν** einer Hannovia Kurzbogenlampe 977-B1 wird von einem Ellipsoid-Reflektor aufgefangen [13, 21], durch eine wässrige Ni/Co-Sulfatlösung [22, 23] auf einen Wellenlängenbereich von $225 \leq \lambda \leq 340 \text{ nm}$ eingeschränkt und mit Linsen auf die 1-5 mm breite Schlitzblende am Eingang des Sektors fokussiert. Durch Filtergläser, 2 weitere Linsen, eine 10x11 mm grosse Rechteckblende und ein Transmissionsgitter trifft es auf die Probe **P** im vorderen Teil des TE104 Doppelhohlraumresonators (Varian E 232) im Magneten **M**. Die Linsen sind so justiert, dass die Probe möglichst homogen ausgeleuchtet wird. Die Messlösung wird von einem mechanischen Spritzenvorschub mit 0.1-1.6 ml/min durch die flache Quarzzelle mit 0.4-1.0 mm optischer Weglänge gepresst. Diese sitzt in einem Hüllrohr [22, 23], das zur Temperaturregelung mit vorgekühltem und geregelt aufgeheiztem Stickstoff (Varian VTA E-257) durchströmt wird. Am Ausgang der Quarzzelle wird die Temperatur **T'** mit einem Ni-Konstantan Thermoelement gemessen und nach $T[^\circ] = 1.1 \cdot T'$ zur Berücksichtigung von Temperaturgradienten im Bereich $-60^\circ \leq T \leq 20^\circ$ korrigiert. Im hinteren Teil des Resonators befindet sich eine stabile Probe verkohlter Dextrose in KCl (Varian "strong pitch", Nr. 904450-01), die als Substandard bei der Messung von Radikalkonzentrationen dient. Zur Temperierung des Substandards und zur Vermeidung von Kondensation wird zimmerwarmer Stickstoff durch den Resonator geleitet.

Die Sektorscheibe **S** hat einen Durchmesser von 19 cm, 2 Perioden pro Umdrehung und ein Hell/Dunkel-Verhältnis von 1/3. Sie steckt auf einer an 2 Punkten gelagerten Achse, läuft zur Steigerung der Laufruhe in einem abgeschlossenen Gehäuse und ist über eine flexible Kupplung (HELI-CAL MCTM100 8 mm-8 mm) mit dem Gleichstrommotor **Mo** (Estan GfmO 8/4) verbunden. Die Motorendrehzahl wird vom Frequenzdetektor **Fd** mit einer Auf-

lösung von 200 Pulsen/Umdrehung erfasst, mit Frequenzzähler **F** angezeigt und über einen Frequenz-Spannungswandler dem Proportional-Integral-Regler **PI** zugeführt. Aus der Differenz zu einer vorgegebenen Sollspannung wird die Speisespannung **V** für den Motor erzeugt. Für Sektorfrequenzen (Lichtpulse pro Sekunde) von $10 \leq f_s \leq 300 \text{ s}^{-1}$ betragen die Frequenzschwankungen maximal 0.5% über eine Stunde.

Die zentrale Steuereinheit **St** erzeugt aus der am Sektor angebrachten Lichtschranke **Ls** den Triggerimpuls **T** sowie Steuersignale für den Speicher **Sp** und die Rechteckmodulationseinheit **RM**. Zur Bestimmung der Basislinie werden auf dem Maximum und dem Minimum der betrachteten ESR-Linie je gleichviele Profile aufgezeichnet und in getrennten Bereichen des Speichers aufsummiert. Dazu wird in **RM** dem sinusförmigen 100 kHz-Signal, das zur Empfindlichkeitssteigerung des ESR-Spektrometers dient, ein Rechtecksignal mit Frequenz $f_s/32$ und variabler Amplitude überlagert. Es bewirkt ein Zusatzfeld am Ort der Probe, mit dem zwischen Maximum und Minimum der Linie gewechselt wird. Die Amplitude wird auf die Breite der ESR-Linie abgestimmt. Am Ende der Messung wird durch Differenzbildung der beiden Speicherbereiche die unbekannte Basislinie eliminiert. Da das Zusatzfeld der Rechteckmodulation nicht genug schnell folgen kann, wird der erste Triggerimpuls nach dem Umschalten des Feldes unterdrückt, bei grossen Amplituden auch der zweite. So werden Verzerrungen der Profile vermieden. Figur 2 zeigt den Schaltplan der Steuereinheit. Ein mit Schaltern (f-switch) programmierter Frequenzteiler (f-div) teilt das Signal der Lichtschranke (LS) auf $f_s/32$. Über ein J,K-Flip-Flop werden die Signale zur Steuerung der Rechteckmodulation (rm) und der Speicherbereiche (qtr1, qtr3) erzeugt. Die Bereiche können mit einem entprellten Schalter (field) umgeschaltet werden. Das Triggersignal T wird aus LS erzeugt und jeweils nach Umschalten des Feldes durch eine Verzögerungsschaltung unterdrückt. Sie besteht aus einem Schieberegister (s-reg), einem Schalter (trigger-delay) zur Vorgabe der Anzahl gesperrter Impulse und einem D-Flip-Flop. Mit einem entprellten Schalter (start/stop) wird die Messung synchron zum nächsten Umschalten von Bereich 2 (qtr3) auf Bereich 1 (qtr1) gestartet oder beendet.



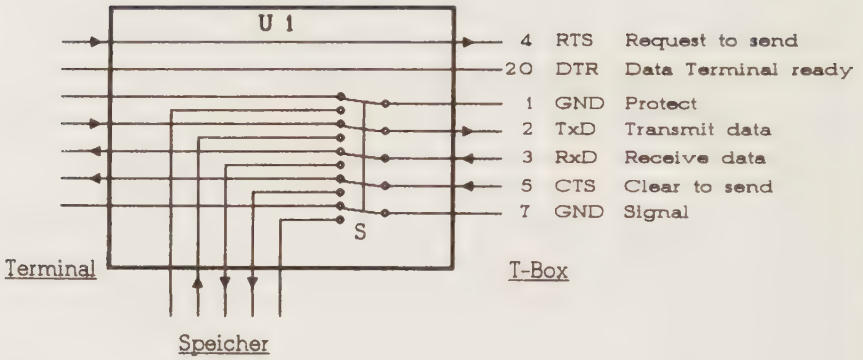
Figur 2: Schaltbild der Steuereinheit St

- LS: Signal der Lichtschranke
 - rm: Steuersignal für die Rechteckmodulationseinheit RM
 - T: Triggersignal
 - Kontrollverbindungen zum Speicher, 0 Volt bedeuten [24]:
 - qtr1/3 : Kanäle 0-511/512-1023 angesteuert
 - M : nicht am Aufnehmen
 - R : nicht am Auslesen
 - remstr : schalte von Stop auf Ausgabe
 - remstop: schalte auf Stop
 - remstm : schalte von Stop auf Aufnahme
 - Integrierte TTL-Schaltkreise:

f-div : 7497	J,K-Flip-Flop : 7473
s-reg : 74164	D-Flip-Flop : 7474
- Alle Widerstände sind in Ohm angegeben.

Das mit 100 kHz modulierte Mikrowellensignal **MW** (Figur 1) wird im ESR-Spektrometer einem zusätzlich eingebauten Mikrowellenverstärker (Narda N 6244 S-65) zugeführt. Dadurch wird die Empfindlichkeit des Spektrometers im Bereich kleiner Mikrowellenleistungen bis 10mW verdoppelt [13, 21]. Nach schmalbandiger Verstärkung und phasenempfindlicher Gleichrichtung gelangt das Signal **S** zum Speicher **Sp**. Für zeitauflösende Messungen wird die Zeitkonstante des 100 kHz-Schmalbandverstärkers nach [15] auf $19 \mu\text{s}$ gesetzt. So können auch Signale von Radikalen kurzer Lebensdauer ($\tau \approx 100 \mu\text{s}$) verzerrungsfrei aufgezeichnet werden. Im Speicher **Sp** werden die Signale mit 6 Bit Auflösung digitalisiert und in einem 20 Bit breiten Speicher akkumuliert. Unter üblichen Bedingungen können so bis zu 500'000 Profile ohne Speicherüberlauf aufsummiert werden. Die automatische Anpassung der Fensterbreite des AD-Wandlers an die gewählte Kanalzeit ermöglicht eine weitgehend verlustfreie Signalaufzeichnung, so dass 20'000 - 200'000 Akkumulationen genügen. Zur Bestimmung von Radikalkonzentrationen werden Spektren ganz oder teilweise mit 12 Bit Auflösung bei stationärer Bestrahlung aufgezeichnet und nach Korrektur der Basislinie zweifach integriert.

Die Signal-Zeit-Profile werden vom Rechner **R** auf Magnetbändern zwischengespeichert. Zur Übertragung der Daten **D** zum Rechner wird die Kontrolle über den Speicher mit Umschalter **U2** an den Rechner übergeben. Die Daten werden zur Auswertung als binär codierte Dezimalzahlen über den seriellen RS-232-Ausgang des Speichers an den Grossrechner übertragen. Dazu wird mit dem Terminal **T** (HDS 200) und dem Datenübertragungsgerät **T-Box** ein zeilenorientierter Anschluss mit Übertragungsrate 300 Baud an das Netzwerk der Universität **NUZ** gewählt und eine Verbindung zum Betriebssystem **TSO** (Time-Sharing-Operation) hergestellt. Dort wird eine Datei eröffnet und in den Eingabestatus versetzt. Durch Senden des Codes Ctrl X wird ein Programm zur Datenübertragung [25] gestartet. Mit dem Umschalter **U1** (Figur 3) wird die Verbindung vom Terminal auf den Speicher umgelegt und das Auslesen der Daten gestartet. Danach wird die Verbindung zum Terminal wieder hergestellt und durch Senden von Ctrl Y die Aufnahme abgeschlossen.



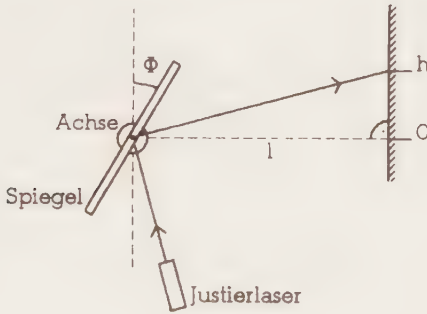
Figur 3: Schaltplan des Umschalters U1 mit RS-232 Anschlussbelegung

3.2. Erzeugungsrate

In der Auswertung der Signal-Zeit-Profile wird der Halbschattenfehler durch die Funktion $f(t)$ berücksichtigt, die den Verlauf der Lichtintensität beschreibt. Eine befriedigende Herleitung von $f(t)$ aus den geometrischen Größen der Apparatur konnte nicht gefunden werden. Die Lichtintensität wurde daher bei ruhendem Sektor für verschiedene Drehwinkel Φ gemessen. Dazu wurde eine Lösung von Aceton in 2-Propanol im ESR-Spektrometer bestrahlt. Die durch Photoreduktion gebildeten i-Propylolradikale reagieren nach einer Kinetik reiner 2. Ordnung ab [8, 10]. Es gilt für die Signalamplitude s der Radikale bei stationärer Bestrahlung

$$f(\Phi) \sim s^2(\Phi). \quad (9)$$

Der Sektorwinkel wurde mit der in Figur 4 beschriebenen Anordnung bestimmt:



Figur 4: Genaue Bestimmung des Sektorwinkels Φ

Ein auf der Sektorachse angebrachter Spiegel lenkt den Strahl eines Justierlasers auf einen senkrecht stehenden Schirm im Abstand l von der Achse. Mit einem beliebig gewählten Ausgangswinkel Φ_0 mit Höhe h_0 des Bildpunktes ist

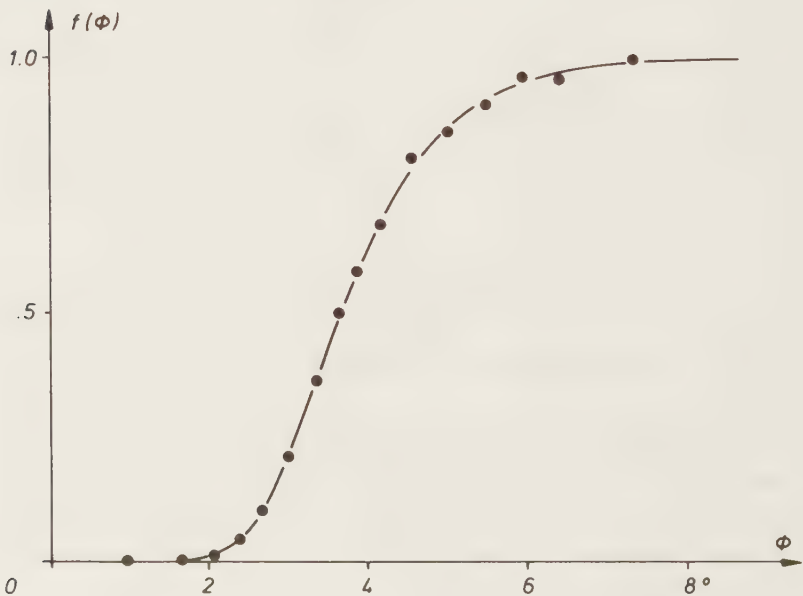
$$\Phi_1 = \Phi_0 + \frac{1}{2} \cdot \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{h_0}{l} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{h_1}{l} \right) \right\}. \quad (10)$$

Diese einfache Anordnung hat mit $l \approx 2\text{m}$, $h \approx 1\text{m}$ und einer Ablesegenauigkeit von 1mm eine Auflösung von 0.01° .

Die Signalamplitude wurde im Bereich des Halbschattens für verschiedene Sektorwinkel Φ gemessen, gegen den Substandard korrigiert und auf die Amplitude bei offenem Sektor normiert. Figur 5 zeigt das so erhaltene Profil der Lichtintensität im Bereich des Dunkel-Hell-Übergangs. Der Hell-Dunkel-Übergang ist dazu symmetrisch. Der Verlauf des Halbschattenprofils hängt von der Breite der Schlitzblende, der Anordnung der Linsen, der verwandten Rechteckblende und der Quarzzone ab. Die Breite des Halbschattenfehlers konnte durch Verringern des Abstandes zwischen Schlitzblende und Sektorscheibe von 6° (Figur 5) auf 2° verringert werden. Um zeitaufwendige Messungen nach jeder Änderung in der optischen Anordnung zu vermeiden, wird die anpassbare Näherungsfunktion

$$f(\Phi) = a \cdot e^{(-b \cdot e^{-c \cdot \Phi})} \quad (11)$$

benutzt mit $\varphi = \Phi - d$ für den Dunkel-Hell- und $\varphi = e - \Phi$ für den Hell-Dunkel-Übergang. Die Funktion beschreibt den Verlauf der Lichtintensität gut (Figur 5).



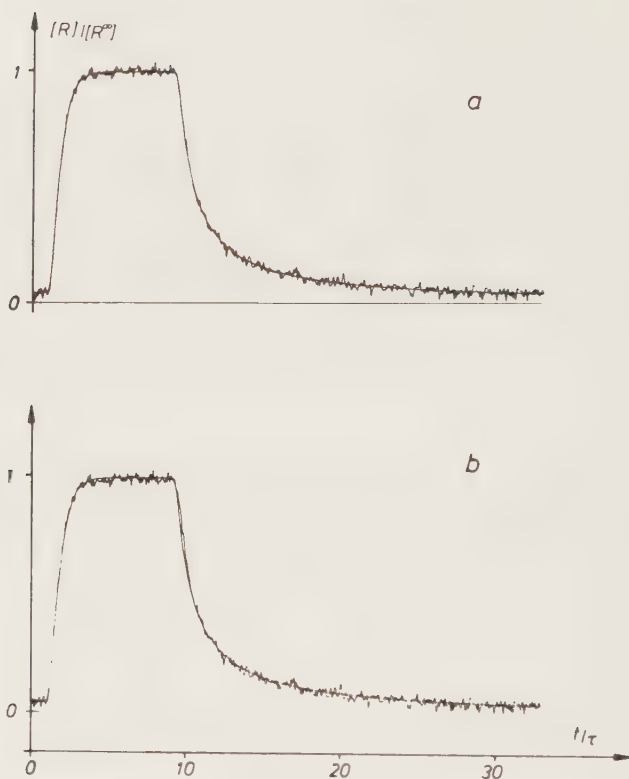
Figur 5: Verlauf der Lichtintensität als Funktion des Sektorwinkels Φ im Bereich des Halbschattenfehlers mit angepasster Näherungsfunktion

Sie wird zur kinetischen Analyse mit

$$\Phi = 180^\circ \cdot f_S \cdot t \quad (12)$$

in $f(t)$ umgerechnet. Die Parameter a-e und die Breite f des Halbschattenbereichs werden für eine optische Anordnung bestimmt und können bis zur nächsten Änderung für alle weiteren Messungen beibehalten werden. Zur Bestimmung wird ein Signal-Zeit-Profil des i-Propylolradikals aufgezeichnet. Das System eignet sich dank seiner hohen Signalintensität und der einfachen Reaktion besonders gut. Aus dem Profil werden die Parameter a-f gleichzeitig mit I^0 und $2k_t$ nach dem in Kapitel 4. beschriebenen Auswerteverfahren durch Anpassen ermittelt.

Wie aus Gleichung (12) hervorgeht, entsprechen Frequenzschwankungen $\Delta f_S = 8\%$ einer Verschiebung des Hell-Dunkel-Übergangs bei $t \approx 0.25 \cdot f_S^{-1}$ um $\Delta \Phi = 180^\circ \cdot \Delta f_S \cdot 0.25 = 0.36^\circ$. Der dadurch in den gemessenen kinetischen Konstanten verursachte Fehler wurde am Beispiel eines typischen Signal-Zeit-Profiles abgeschätzt. Es wurde mit korrektem Halbschattenprofil und zum Vergleich mit einem falschen, um einen Speicherkanal (0.35°) nach früheren Zeiten verschobenen Profil ausgewertet. Um apparative und chemische Nebeneffekte auszuschliessen, wurde das Signal-Zeit-Profil für ein Reaktionssystem 2. Ordnung mit $I^0 = 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$ und $2k_t = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ berechnet, mit Rausch versehen (s. Kapitel 4.5.3.) und anstelle eines experimentell gewonnenen Profils verwandt. Mit dem Auswerteverfahren (Kapitel 4.) wurden die Parameter I^0 und $2k_t$ angepasst. Sie wurden mit korrektem Halbschattenprofil mit einer Genauigkeit von 1% und reduziertem $X_{\text{red}}^2 = 1.25$ reproduziert (Figur 6a). Mit verschobenem Halbschattenprofil ist die Übereinstimmung zwischen Anpassung und 'Experiment' trotz erhöhtem $X_{\text{red}}^2 = 1.75$ optisch noch befriedigend (Figur 6b). Die Resultate der Auswertung, $I^0 = 0.95 \cdot 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$ und $2k_t = 0.94 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, sind aber mit einem Fehler von 5% behaftet. Mit der hohen Frequenzstabilität des Sektors ($\leq 0.5\%$) und der genauen Erfassung des Halbschattenprofils kann für solche Fehler eine obere Grenze von 1% abgeschätzt werden.



Figur 6: Einfluss des Halbschattenfehlers auf die Auswertung eines simulierten Signal-Zeit-Profiles mit Kinetik 2. Ordnung. Konzentrationen sind in Einheiten der stationären Konzentrationen $[R^\infty] = (I^0/2k_f)^{1/2}$, Zeiten in Lebensdauern 2. Ordnung $\tau = (2k_f \cdot I^0)^{-1/2}$ angegeben.
a: Auswertung mit korrektem Profil der Lichtintensität
b: Auswertung mit um 0.7° nach früheren Zeiten verschobenem Profil

3.3. Bestimmung von Radikalkonzentrationen

Die Konzentration eines Radikals $[R_m]$ wird relativ zur bekannten Konzentration $[R_I]$ eines Referenzradikals durch Vergleich ihrer Doppelintegrale gemessen. Für das Doppelintegral D eines ESR-Spektrums gilt allgemein [26]:

$$D = K \cdot \frac{M \cdot V \cdot P^{1/2}}{B^2 \cdot (1 + b \cdot P)^{1/2}} \cdot [R]. \quad (13)$$

K ist eine Apparatekonstante, M die Modulationsamplitude, V die Verstärkung, P die Mikrowellenleistung, B der Magnetfeldbereich, $(1 + bP)$ ein Sättigungsterm, b enthält die Relaxationszeiten T_1 und T_2 . Schwankungen in der Apparatekonstante K werden durch Bezug auf die Signalamplitude S des Substandards eliminiert. Sie wird unmittelbar nach Aufnahmen des Doppelintegrals eines Radikals unter Beibehaltung aller Spektrometereinstellungen gemessen. Sie befindet sich ausserhalb des Sättigungsbereichs und es gilt:

$$S = K \cdot K_S \cdot M \cdot V \cdot P^{1/2}. \quad (14)$$

K_S ist eine für den Substandard spezifische Konstante. Temperaturunterschiede in den Radikalsystemen werden nach dem Curie-Gesetz korrigiert. Es ergibt sich:

$$[R_m] = [R_I] \cdot \frac{S_I \cdot D_m \cdot T_m \cdot B_m^2}{S_m \cdot D_I \cdot T_I \cdot B_I^2} \cdot \left(\frac{1 + b_m \cdot P_m}{1 + b_I \cdot P_I} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Die Grössen sind mit den Indizes der zugehörigen Radikale bezeichnet. Mit genügend intensivem Signal wird bei geringer Mikrowellenleistung ausserhalb des Sättigungsbereichs gemessen, die Terme $b \cdot P \ll 1$ werden vernachlässigt.

Die Signale der in Kapitel 6. vorgestellten Systeme waren zu schwach für dieses bequeme Verfahren. Um zeitaufwendige Ermittlung der Sättigungsparameter b zu vermeiden, wurden die Doppelintegrale bei gleichem Sättigungsgrad gemessen. Die Amplitude A einer ESR-Linie

$$A \sim \frac{P^{1/2}}{(1+b \cdot P)^{3/2}} \quad (16)$$

durchläuft bei $P_{\max} = 0.5 \cdot b^{-1}$ ein Maximum $A_{\max}$. Ihr Wert beträgt bei einer reduzierten Leistung von beispielsweise $P_{\text{red}} = 0.2 \cdot P_{\max}$ nur $0.71 \cdot A_{\max}$. Die Sättigungsterme $(1+b \cdot P)^{1/2} = (1.1)^{1/2}$ sind bekannt. Alle Doppelintegrale wurden bei diesen über die Signalamplituden leicht zugänglichen reduzierten Leistungen gemessen.

Als Referenzradikal dient in dieser Arbeit t-Butyl, das durch photolytische Spaltung aus Di-t-butylketon erzeugt wird. Seine Konzentration $[R_t]$ wurde aus der bekannten Terminationskonstante $2k_t = 3.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ in Tetradecan bei 300 K [7] und der Lebensdauer 2. Ordnung τ aus einem Signal-Zeit-Profil bestimmt:

$$[R_t] = \frac{1}{2k_t \cdot \tau} \quad (17)$$

Radikalkonzentrationen beeinflussen die Werte gemessener kinetischer Konstanten 2. Ordnung und stationärer Erzeugungsraten. Sie sind mit einem absoluten Fehler von ca. 20 % und einem relativen von ca. 5 % behaftet.

3.4. Substanzen

Die Substanzen wurden von den Firmen Fluka, Merck und EGA in der reinsten erhältlichen Form bezogen. Pivalinsäure-t-butylester wurde aus Pivaloylchlorid und t-Butanol nach der Einhorn-Variante in Pyrimidin synthetisiert [27] und nach der Aufarbeitung an einer Drehbandkolonne (100 cm, 55 theoretische Böden) bis zu einem Reinheitsgrad von >99.9% (GLC) destilliert. 2,6-Di-t-butylphenol wurde bei $T=50^{\circ}$ und $p=10$ mbar aus der Flüssigkeit resublimiert und verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt oder frisch eingesetzt. 2,4,6-Tri-t-butylphenol wurde unter Lichtausschluss aus absolutem Ethanol rekristallisiert und in Dunkelheit aufbewahrt. 1,2-Butylenoxid wurde vor Gebrauch destilliert, 3-Methyl-3-pentanol wurde durch zweifache Destillation über eine Spaltrohrkolonne (Fischer HMS 500, 100 theoretische Böden) von olefinischen Verunreinigungen befreit und frisch verwandt. Alle anderen Substanzen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Lösungen wurden vor den ESR-Messungen durch Spülen mit Helium während 20-30 Minuten von gelöstem Sauerstoff befreit.

3.5. Diffusionskoeffizienten und Viskositäten

Diffusionskoeffizienten wurden nach der "Chromatographic-Broadening-Technique" [28] mit einer bestehenden Apparatur [11, 29] gemessen. Durch eine 10 m lange, thermostatisierte Stahlkapillare fliesst Lösungsmittel in laminarem Fluss. Die zu untersuchende Substanz wird in geeigneter Konzentration über eine Probenschleife in die Kapillare eingeschleift. Die anfänglich rechteckige Konzentrationsverteilung formt sich nach langen Zeiten durch radiale Diffusion und laminaren Fluss in der Kapillare zu einer Normalverteilung nach Gauss um, die am Ende der Kapillare mit einem Differentialrefraktometer detektiert wird. Aus der Varianz σ^2 des Gaussprofils, der mittleren Fließdauer t und dem Radius r der Kapillare ergibt sich der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{r^2 \cdot t}{48 \cdot \sigma^2} \cdot \left(1 + \left(1 + \frac{4\sigma^2}{t^2} \right)^{1/2} \right). \quad (18)$$

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität η wurde die kinematische Viskosität ν mit einem Ubbelohde Kapillar-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau (Jenaer Glaswerke Schott & Gen, KPG) gemessen und mit der Dichte ρ berechnet nach

$$\eta = \nu \cdot \rho. \quad (19)$$

3.6. Produktanalysen

Für Produktanalysen wurden zu untersuchende Lösungen im ESR-Spektrometer bestrahlt und am Austritt der Zelle in einem gasdicht verschliessbaren Gefäss aufgefangen. Für GC-Analysen wurden die Geräte Fractovap 2101 (Carlo Erba) mit 50 m Quarzkapillarsäule (Carbowax 20M von Hewlett-Packard) und Sigma 3 (Perkin Elmer) mit 2 m langen Säulen (20% SP 2401, 0.1% Carbowax 1500) benutzt.

Für NMR-Untersuchungen wurde ein 200 MHz CXP-FT-NMR-Gerät von Bruker eingesetzt.

4. DATENANALYSE

4.1. Statistische Grundlagen

Zur Auswertung von Signal-Zeit-Profilen wurde ein Verfahren der Datenanalyse entwickelt. Es ist auf das Experiment zugeschnitten und verknüpft bekannte Algorithmen der numerischen Integration und der nicht linearen Regression. Zusammen mit der von systematischen Fehlern weitgehend befreiten Apparatur ermöglicht es die kinetische Analyse komplexer Reaktionssysteme mit mehreren Radikalen und diamagnetischen Reaktionspartnern. Frühere Beschränkungen auf Ein-Radikalsysteme [7-16] oder auf 2-Radikalsysteme [17] fallen somit weg. Mit dem Verfahren können nebst bester Schätzwerte für kinetische Konstanten auch Fehlergrenzen ermittelt werden. Sie sind besonders zur Untersuchung von Reaktionsseitenkanälen, deren Konstanten mit grossen relativen Fehlern behaftet sind, von Bedeutung.

Ziel der Auswertung experimenteller Daten ist die Bestimmung von Parametern, hier von kinetischen Konstanten, Konzentrationsverhältnissen und den Kenngrössen a - f des Halbschattenprofils, soweit sie nicht schon anderweitig bekannt sind. Für ein Reaktionssystem werden also die wahren Signal-Zeit-Profile $s_i^{\text{wahr}}(n)$ gesucht, die durch die Parameter beschrieben sind. Da die Anzahl der Messpunkte in den N gemessenen Profilen $s_i^{\text{exp}}(n)$ grösser ist als die Anzahl P der Parameter, ist eine eindeutige Bestimmung der Parameter nicht möglich. Nach dem "Maximum-Likelihood-Prinzip" [30, 31] sind diejenigen Parameter die besten Schätzwerte für die gesuchten, die den Profilen $s_i^{\text{exp}}(n)$ die grösste Wahrscheinlichkeit geben. Da die Profile im Speicher über eine grosse Anzahl stark verrauschter Einzelmessungen aufsummiert werden, sind die Messpunkte normal verteilt. Die Normalverteilung wird nach dem zentralen Grenzwertsatz der Statistik [32] für die Summe einer unendlichen Anzahl der nach der unbekannten Verteilungsfunktion des

Spektrometerrauschens verteilten Einzelmessungen erwartet. Sie wurde in [15] an einem Beispiel bestätigt. Für diesen Fall ist das "Likelihood-Prinzip" für den minimalen X^2 -Wert erfüllt.

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{511} \left(\frac{s_i^{\text{exp}(n)} - s_i^{\text{calc}(n)}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (20)$$

$s_i^{\text{calc}(n)}$ ist das aus den Parametern berechnete Profil, σ_i^2 die Varianz der Messpunkte in Profil i. Ist eine Messung eine gute Stichprobe, so ist der reduzierte X^2 -Wert

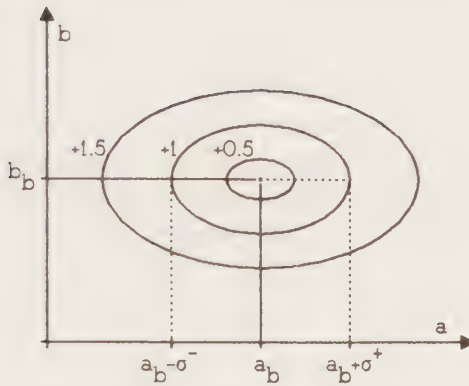
$$X_{\text{red}}^2 = \frac{1}{N \cdot 512 \cdot P} \cdot X^2 \approx 1. \quad (21)$$

Abweichungen können durch falsche kinetische Modelle verursacht werden. Sie bedeuten, dass $s_i^{\text{calc}(n)}$ den experimentellen Verlauf $s_i^{\text{exp}(n)}$ nicht adäquat beschreibt. Der Parametersatz p_{best} mit minimalem Wert X_{best}^2 wird durch nicht lineare Regression ermittelt (Kapitel 4.3.). Die Fehler der Parameter werden in Analogie zur Varianz der Gauss'schen Glockenkurve als Standardabweichung angegeben: Die wahren Parameter liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 68.3% innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs

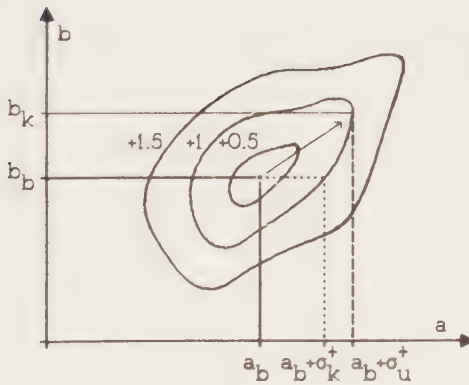
$$X_{\text{best}}^2 \leq X^2 \leq X_{\text{best}}^2 + 1. \quad (22)$$

Als negativer und positiver Fehler eines Parameters a werden σ^- und σ^+ gesucht. Ihre Ermittlung wird am Beispiel zweier Parameter a und b in Figur 7 verdeutlicht. Für nicht korrelierte Parameter (Figur 7a) wird σ^+ ausgehend von a_b , b_b durch Erhöhen des Parameters a unter gleichzeitiger Beibehaltung von Parameter b_b bis zum Erreichen der X^2+1 -Linie gefunden, sinngemäss gleich wird σ^- ermittelt.

a)



b)



Figur 7: X^2 -Fläche über zwei Parametern a und b . Punkte mit gleichem X^2 sind verbunden und mit $X^2 - X_{\text{best}}^2$ bezeichnet.

Bestimmung der Standardabweichungen von Parameter a ausgehend von den besten Schätzwerten von Parameter a , b_b für

a) den Spezialfall nicht korrelierter Parameter,

b) den allgemeinen Fall korrelierter Parameter.

Dieses einfache Verfahren führt in Figur 7b zu einem zu kleinen Wert σ_k^+ . Der Grund liegt in der Korrelation zwischen den Parametern a und b: Eine Erhöhung von X^2 durch Verändern von a kann durch Ändern von b teilweise kompensiert werden, bei vollständiger Korrelation ganz. Der korrekte Fehler σ_u^+ , der die Korrelation berücksichtigt, wird ausgehend von a_b, b_b gefunden durch Erhöhen des Parameters a unter gleichzeitiger Minimierung von X^2 durch Variieren aller anderen Parameter bis $X^2 = X_{best}^2 + 1$. Auf dem durch den Pfeil angedeuteten Weg wird der Endpunkt $a_b + \sigma_u^+, b_k$ erreicht. Zumindest für konvexe X^2 -Flächen ist so die korrekte Fehlerermittlung möglich [33], sie wird im hier vorgestellten Verfahren so durchgeführt. Da sie durch die vielen Optimierungen zeitaufwendig ist, werden häufig nur parabolische Fehler bestimmt: Aus der Krümmung der X^2 -Hyperfläche am Minimum wird durch Extrapolation der als Parabel genäherten X^2 -Fläche

$$X^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 X^2}{\partial a^2} \bigg|_{a=a_b} \cdot (a - a_b)^2 \quad (23)$$

für jeden Parameter a der symmetrische Fehler σ_p berechnet. Die parabolische Näherung ist gebräuchlich [30], doch sie führt meist zur Unterschätzung der Fehler, speziell für korrelierte Parameter.

4.2. Numerische Integration kinetischer Gleichungen

Zur Berechnung von X^2 (20) müssen die kinetischen Gleichungen (6) integriert und mit (7) in Signal-Zeit-Profile umgerechnet werden. Sie werden numerisch integriert, da analytische Lösungen nur für einfache Spezialfälle existieren. Dieses Verfahren ist gültig, wenn die Lösungen $[R](t, a, [R]_0)$ auf Störungen Δa in den kinetischen Parametern a und $\Delta[R]_0$ in den Anfangskonzentrationen $[R]_0$ stabil reagieren, d.h. wenn

$$\|[R](t, a + \Delta a, [R]_0 + \Delta[R]_0) - [R](t, a, [R]_0)\| \leq k(\alpha \|\Delta a\| + \|\Delta[R]_0\|) \quad (24)$$

für endliche k und α erfüllt ist [34]. Die in dieser Arbeit behandelten Systeme sind stabil. Zur Integration werden Runge-Kutta-Fehlberg Algorithmen 5(6). oder 7(8). Ordnung verwandt [35]. Ausgehend von Anfangskonzentrationen $[R]_0$ werden $[R](t=t_0+h)$ mit der Schrittweite h berechnet nach

$$f_0 = \frac{d[R]}{dt}(t_0, [R]_0) \quad (25)$$

$$f_x = f \cdot \left(t_0 + \alpha_x \cdot h, [R]_0 + h \cdot \sum_{\lambda=0}^{x-1} \beta_{x\lambda} \cdot f_\lambda \right) \quad (x=1, 2, 3, \dots, p) \quad (26)$$

$$[R](t=t_0+h) = [R]_0 + h \cdot \sum_{x=0}^{p-2} \gamma_x \cdot f_x + O(h) \quad (27)$$

p ist 7 für 5. und 12 für 7. Ordnung. Die Koeffizienten α , β , γ sind Konstanten des Verfahrens und sind in [35] angegeben. Als Spezialität des Verfahrens lässt sich das unbekannte Fehlerglied $O(h)$ 6. bzw. 8. Ordnung durch Variation der Ordnung des Verfahrens abschätzen aus

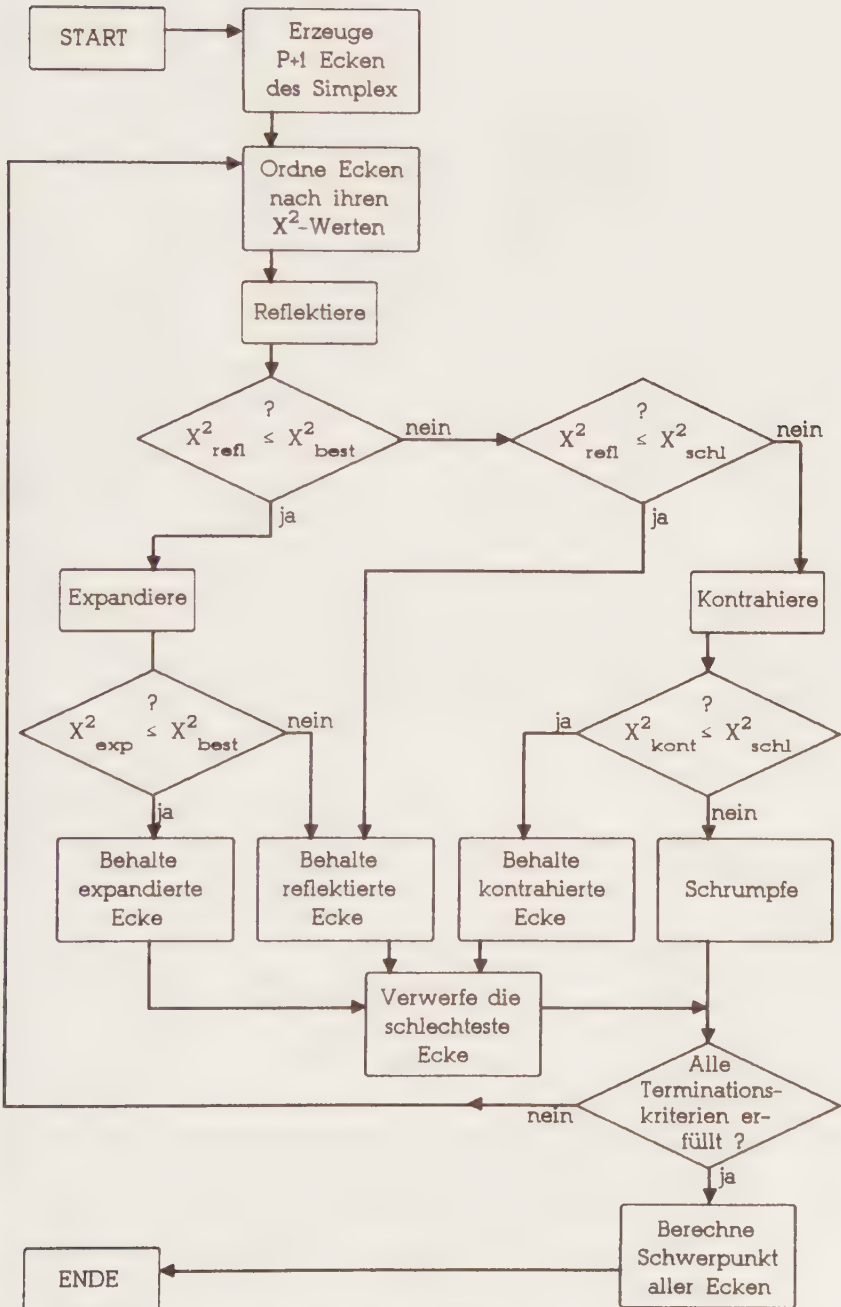
$$TE = 5/66 \cdot (f_0 + f_5 - f_6 - f_7) \cdot h \quad \text{für 5(6). Ordnung,} \quad (28a)$$

$$TE = 41/840 \cdot (f_0 + f_{10} - f_{11} - f_{12}) \cdot h \quad \text{für 7(8). Ordnung} \quad (28b)$$

und erlaubt eine Kontrolle der Genauigkeit der Rechnung.

4.3. Nicht lineare Regression

Mit nicht linearer Regression wird der Parametersatz p_{best} mit zugehörigem X^2_{best} ermittelt. Es sind mehrere numerische Verfahren für analytisch nicht geschlossen formulierte, aber für jeden Parametersatz berechenbare X^2 -Hyperflächen bekannt, die p_{best} ausgehend von einem Startparametersatz mit beliebiger Genauigkeit berechnen. Der früher verwandte Marquardt-Algorithmus [13-17, 36] wurde durch den Simplex-Algorithmus [37, 38] ersetzt, der für die Bedürfnisse dieser Arbeit besser geeignet ist. Ein Simplex ist eine geometrische Figur mit $P+1$ Ecken in dem durch P Parameter aufgespannten Raum. Das Simplex-Verfahren sucht, von einem ersten Simplex ausgehend, einen weiteren, dessen Ecken möglichst nahe am gesuchten Minimum liegen. Ein Flussdiagramm des Verfahrens ist in Figur 8 dargestellt. Die Punkte des Startsimplex liegen auf einem Ellipsoid, sie werden aus dem Startparametersatz und Startgrößen erzeugt, die die Halbachsen des Ellipsoides bestimmen. Für alle Punkte werden die X^2 -Werte berechnet. Der beste und der schlechteste Punkt mit tiefstem X^2_{best} und höchstem X^2_{schl} werden ermittelt. Durch die Operationen Reflektieren, Expandieren, Kontrahieren und Schrumpfen wird der Simplex verändert. Sie sind in Figur 9 für das Beispiel eines 2-dimensionalen Simplex dargestellt. Die Suche wird abgebrochen, wenn die Dimensionen des Simplex sowie $X^2_{\text{schl}} - X^2_{\text{best}}$ kleiner als vorgegebene Toleranzgrenzen sind. Als Resultat wird der Schwerpunkt des letzten Simplex ausgegeben. Der Ablauf ist für ein Beispiel in Figur 10 dargestellt.



Figur 8: Flussdiagramm des Simplex-Algorithmus

a) Reflexion:

Spiegelung der schlechtesten Ecke am Schwerpunkt der anderen mit Reflektionsfaktor $\alpha=1$



b) Expansion:

Reflexion mit Reflektionsfaktor $\alpha=2$



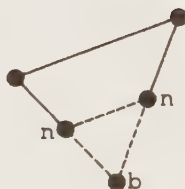
c) Kontraktion:

Reflexion mit Reflektionsfaktor $\alpha=-0.5$

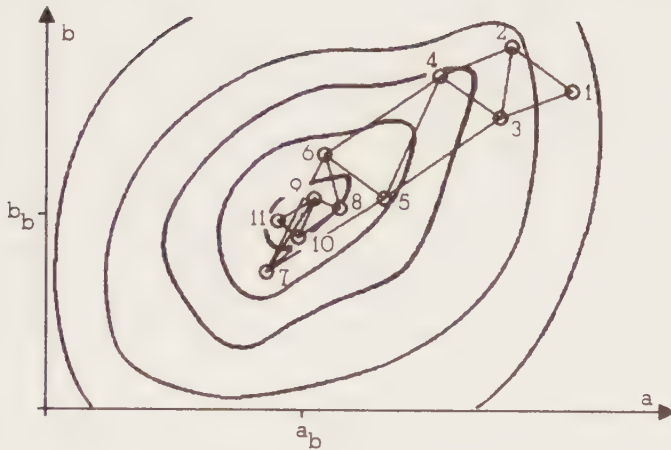


d) Schrumpfen:

Ersetzen jeder Ecke durch den Mittelpunkt der Strecke zur besten Ecke.



Figur 9: Erzeugen eines neuen Simplex (gestrichelte Linien) aus dem bestehenden (volle Linien) für einen 2-dimensionalen Simplex. Die Bezeichnungen bedeuten: schl = schlechteste Ecke mit höchstem X^2 , b = beste Ecke, n = neue Ecke, s = Schwerpunkt aller Ecken exklusive der schlechtesten.



Figur 10: Ablauf eines Simplex-Algorithmus für 2 Parameter. Vom Start-simplex 1-2-3 ausgehend werden die Ecken mit höchstem X^2 durch die fortlaufend nummerierten neuen ersetzt. Der Schwerpunkt des letzten Simplex 9-10-11 liegt nahe bei den gesuchten besten Schätzwerten a_b , b_b .

Der Algorithmus hat folgende Vorteile:

- a) Er ist schnell und konvergiert selbst für nicht stetige X^2 -Flächen.
- b) Negative kinetische Parameter und Konzentrationen können durch Setzen eines hohen X^2 -Wertes für negative Parameter "verboten" werden. Dadurch werden Stabilität und Geschwindigkeit der Anpassung erhöht.
- c) Durch Eingabe von Startgrösse Null wird ein Parameter auf seinem Startwert blockiert. Auf diese Weise kann die zur Fehleranalyse nötige Optimierung aller anderen Parameter sehr einfach realisiert werden.

Da der Algorithmus nicht untersucht, ob mehrere X^2 -Minima existieren, müssen im Zweifelsfall Nebenminima durch wiederholte Anpassungen mit verschiedenen Startparametern ausgeschlossen werden.

4.4. Auswertealgorithmus

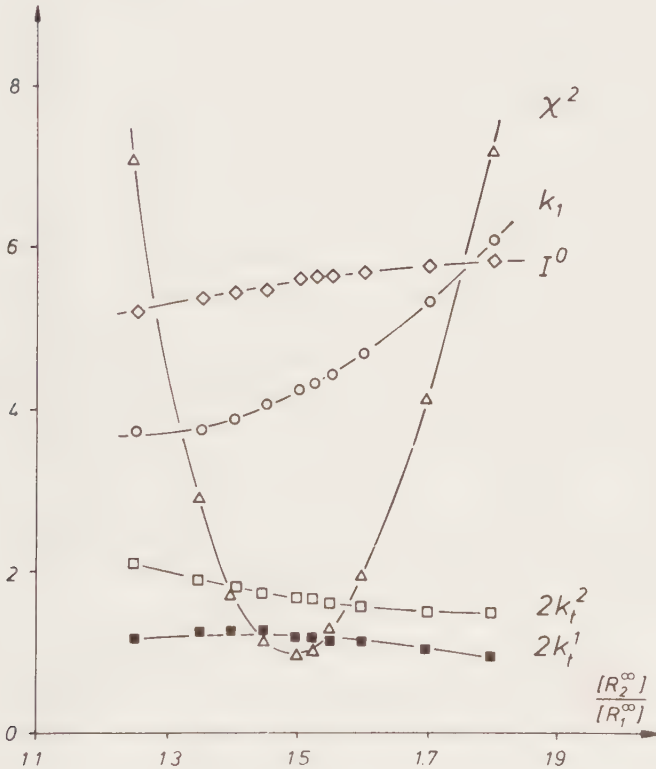
4.4.1. Übersicht

Im Auswertealgorithmus wird die numerische Integration nach Runge-Kutta-Fehlberg mit dem Simplex-Verfahren kombiniert. Die kinetischen Gleichungen werden integriert und X^2 durch Vergleich mit den Signal-Zeit-Profilen berechnet. X^2 wird durch wiederholte Integration für verschiedene Parameter minimiert. Als Parameter können alle Größen optimiert werden, die X^2 beeinflussen. Hier existieren 4 Klassen verschiedener Parameter: Kinetische Konstanten, die Größen a-f des Halbschattenprofils, Skalierungsparameter und Anfangswertparameter.

Die kinetischen Konstanten sind über die kinetischen Gleichungen (6) definiert, das Halbschattenprofil wird in Kapitel 3.2. behandelt.

Skalierungsparameter sind stationäre Radikalkonzentrationen, die relativ zur bekannten Konzentration von R_1 als $[R_i^\infty]/[R_1^\infty]$, $i > 1$, definiert sind. Sie werden für das im nächsten Kapitel behandelte 2-Radikalsystem erstmals durch Anpassung optimiert. Zwar können in diesem System beide Konzentrationen gemessen werden, doch ist das Verhältnis durch statistische Streuungen mit Fehlern von bis zu 30% behaftet. Solche Ungenauigkeiten sind für eine einwandfreie kinetische Analyse zu hoch. Dies wird anhand einer Kreuzkorrelationsanalyse (Figur 11) deutlich: Die Signal-Zeit-Profile eines Experiments (Photolyse von Pivalinsäure-t-butylester in n-Heptan, $T = 229\text{ K}$) wurden durch Anpassen aller kinetischen Konstanten I^0 , k_1 , $2k_1^1$, $2k_1^2$ (s. Kapitel 5.), für verschiedene eingesetzte Konzentrationsverhältnisse ausgewertet. Wie Figur 11 zeigt, verläuft X^2 näherungsweise parabolisch mit einem Minimum bei $[R_2^\infty]/[R_1^\infty] = 1.5$ und $X^2 \approx 1000$, d.h. $X_{\text{red}}^2 \approx 1$. Abweichungen von nur 10% lassen X^2 um mehrere 1000 Einheiten, entsprechend ebensovielen Standardabweichungen, nach oben schnellen. Durch die Korrelation zwischen $[R_2^\infty]/[R_1^\infty]$ und den kinetischen Konstanten ändern sich auch die angepassten Werte, am ausgeprägtesten für die Konstante 1. Ordnung k_1 . Die Kreuzterminationsanalyse

zeigt, dass der Skalierungsparameter $[R_2^\infty]/[R_1^\infty]$ durch Anpassung innerhalb geringer Standardabweichungen bestimmt werden kann. Die Anpassung ist einer ungenauen Messung vorzuziehen, da damit Fehler in den kinetischen Konstanten durch Korrelation vermieden werden.



Figur 11: Kreuzkorrelationsanalyse für das Verhältnis der Stationärkonzentrationen $[R_2^\infty]/[R_1^\infty]$. R_1 = t-Butoxicarbonyl, R_2 = t-Butyl. Dargestellt sind minimierte χ^2 -Werte (in 1000) mit zugehörigen kinetischen Parametern k_1 (in 100 s^{-1}), I^0 (in 10^{-4} Ms^{-1}), $2k_t^1$ und $2k_t^2$ (in $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Anfangswertparameter sind definiert als die Konzentrationen $[R]_0$, die als Startwerte zur numerischen Integration benötigt werden. Sie werden aus dem meist horizontal verlaufenden Ende der Signal-Zeit-Profile durch Mittelwertbildung über die letzten Punkte bestimmt und nach (7) in Radikalkonzentrationen umgerechnet. Da die Kanalzeit τ des Speichers auf die Sektorfrequenz abgestimmt ist, $\tau \leq (512 \cdot f_g)^{-1}$, folgen Anfang und Ende der Profile mit Beginn der Hellperiode und Schluss der Dunkelperiode unmittelbar aufeinander, und die Anschlussbedingung

$$[R]_0 - [R](t = 512 \cdot \tau) = 0 \quad (29)$$

gilt. Diese Bestimmung der Anfangswerte ist natürlich nur für die detektierbaren Radikale möglich, für nicht detektierbare Spezies werden sie zu freien Parameter. Die Einhaltung der Nebenbedingung (29) kann für diese Spezies zusätzlich verlangt werden.

Die Eingabegrößen des Algorithmus sind die kinetischen Gleichungen aller Spezies, die Signal-Zeit-Profile, die Konzentration von R_1 , gemessen bei ruhendem oder rotierendem Sektor, die Kanalzeit τ des Speichers und die Sektorfrequenz f_g , die Parameter aller Klassen mit Bezeichnung der zu optimierenden, und Größen, die den Ablauf der Auswertung steuern. Als Resultate liegen nach erfolgreicher Anpassung vor: Beste Schätzwerte aller freien Parameter mit Angabe der numerischen Genauigkeit und parabolischer Fehler, X^2 und X^2_{red} mit Genauigkeit, Standardabweichungen kinetischer Parameter (wenn verlangt), eine Abschätzung der Rechengenauigkeit der numerischen Integration sowie ein graphischer Ausdruck der Konzentrations-Zeit-Profile, in dem den experimentellen Kurven die angepassten überlagert sind.

4.4.2. Datenaufbereitung

Die Varianzen σ_i^2 werden zur Berechnung von X^2 (20) aus der Varianz der letzten Punkte in der Dunkelperiode abgeschätzt. Die Konzentrations-Zeit-Profile $[R_i]$ aller detektierbaren Radikale werden nach (7) in Signal-Zeit-Profile $s_i^{\text{calc}}(n)$ umgerechnet. Die Empfindlichkeitskonstanten c_i werden durch Bezug auf stationäre Radikalkonzentrationen $[R_i^{\infty}] = [R_i^{\infty}] \cdot sc_i$ berechnet. sc_i ist der Skalierungsparameter des Radikals i . 3 Methoden stehen zur Auswahl:

- 1) Die Konzentrationen $[R_i^{\infty}]$ werden bei stationärer Bestrahlung gemessen. In den zeitauflösenden Experimenten ist die Sektorfrequenz tief, so dass die Signale am Ende der Hellperiode stationär sind, $s_i^0 = s_i^{\infty}$, und c_i nach (8) berechnet werden kann. s_i^0 wird aus dem Mittelwert der letzten Punkte vor der Dunkelperiode bestimmt. Dieses von früher übernommene Verfahren [7-17] ist einfach, doch sind tiefe Frequenzen aus experimentellen Gründen nicht immer geeignet.
- 2) Mittlere Radikalkonzentrationen $[R_i^m]$ werden bei rotierendem Sektor und mit hoher Zeitkonstante $\tau_c \gg f_s^{-1}$ des Spektrometers aufgenommen. Sie werden über den Mittelwert der Signal-Zeit-Profile

$$s_i^m = \frac{1}{512} \cdot \sum_{n=0}^{511} s_i(n) \quad (30)$$

in Konzentrationen am Ende der Hellperiode $[R_i^0]$ umgerechnet

$$[R_i^0] = [R_i^m] \cdot \frac{s_i^0}{s_i^m} \quad (31)$$

Die Sektorfrequenz ist beliebig wählbar, muss aber gleich sein wie in den zeitauflösenden Messungen. Diese Methode erlaubt Konzentrationsbestimmungen unter exakt gleichen Bedingungen, wie bei der Aufnahme der Signal-Zeit-Profile. Somit kann der störend hohe Aufbau von Produkten durch die stärkere Lichteinstrahlung bei stationärer Bestrahlung vermieden werden. Dies ist für die Analyse stark inhomogener Reaktionssysteme (Kapitel 4.5.) Voraussetzung.

3) Wie bei Methode 1) werden stationäre Konzentrationen $[R_i^\infty]$ gemessen. In zeitaufösenden Messungen ist die Sektorfrequenz jedoch so hoch, dass einzelne oder alle Radikale die stationäre Konzentration am Ende der Hellperiode nicht erreichen, sondern nur den Bruchteil f_i^{-1} davon.

$$f_i = \frac{[R_i^\infty]}{[R_i^0]} = \frac{s_i^0}{s_i^0} \quad (32)$$

Diese Methode eignet sich für Systeme mit mehreren Radikalen, die auf stark unterschiedlichen Zeitskalen reagieren, beispielsweise 2,6-Di-t-butylphenoxyl- und Isopropylolradikale (Kapitel 6.2.1.). Die Sektorfrequenz wird auf die mittlere Lebensdauer der Radikale abgestimmt, um möglichst viel Information über alle kinetischen Konstanten zu gewinnen.

Allgemein gilt:

$$s_i(n) = \frac{s_i^0 \cdot f_i}{[R_i^\infty] \cdot sc_i} \cdot [R_i](t) \quad (33)$$

mit $f_i=1$ für Methoden 1) und 2). Bei Einsatz von Methode 3) ist f_i unbekannt. Um X^2 dennoch berechnen zu können, wird in einem ersten Versuch $f_i=1$ gesetzt, und die Signal-Zeit-Profile werden wie üblich ausgewertet. Mit den so erhaltenen Parametern wird nun die numerische Integration mit einer bis zum Ende der Profile verlängerten Hellperiode wiederholt. Die f_i -Werte können nun aus den Konzentrationen nach längerer Bestrahlung, $[R_i](t=512 \cdot \tau) \approx [R_i^\infty]$, mit (32) berechnet werden und dienen zur Korrektur der falschen Resultate des ersten Versuchs. Das formale Vorgehen ist wie folgt:

Gleichung (33) wird transformiert in

$$s_i(n) = \frac{s_i^0}{[R_i^\infty] \cdot scp_i} \cdot \frac{f_i}{\alpha_i} \cdot [R_i(t)] = \frac{s_i^0}{[R_i^\infty] \cdot scp_i} \cdot [R_i(t)]' \quad (34)$$

mit provisorischen Skalierungsparametern $scp_i = sc_i / \alpha_i$, $\alpha_i = f_i / f_1$ und reduzierten Konzentrationen $[R_i(t)]' = [R_i(t)] \cdot f_i / \alpha_i$.

Die kinetischen Gleichungen (6) gelten auch für die reduzierten Konzentrationen, aber mit transformierten kinetischen Konstanten

$$I_1(t)^* = I_1(t) \cdot f_1 / \alpha_1 \quad (35)$$

$$k_1^{i*} = k_1^i \cdot \alpha_i / f_i \quad (36)$$

$$k_x^{ij*} = k_x^{ij} \cdot \alpha_j / f_j \quad (37)$$

$$k^{ij*} = k^{ij} \quad (38)$$

$$k^{j*} = k^j \cdot \alpha_j f_i / (\alpha_i \cdot f_j) \quad (39)$$

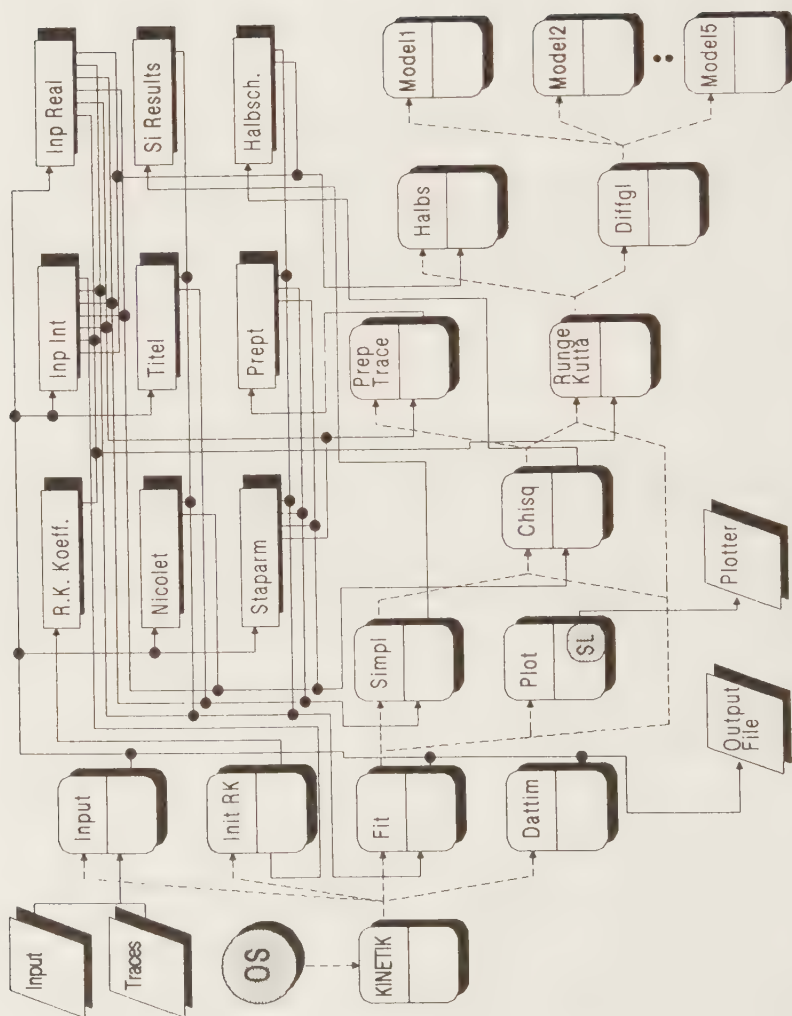
Die Auswertung optimiert die transformierten Konstanten und die sc_{i1} -Werte. Danach können die f_i -Werte bestimmt werden. Die α_i -Werte ergeben sich aus $k_x^{ij} = k_x^{j*}$, $k^{ij} = k^{j*}$ und $\alpha_i = 1$ zu

$$\alpha_i = \frac{f_i}{f_1} \quad (40)$$

Die wahren kinetischen Konstanten und Skalierungsparameter werden aus den transformierten durch Rücktransformation mit den bekannten α_i , f_i nach (35-39) und $sc_i = sc_{i1} \cdot \alpha_i$ berechnet. Gleichung (38) zeigt, dass Konstanten 1. Ordnung unabhängig von gemessenen Konzentrationen richtig bestimmt werden, d.h. sie können ohne Kenntnis der Konzentrationen gemessen werden.

4.4.3. Realisierung und Beispiel

Der Algorithmus wurde als Programm [39] auf dem Grossrechner der Universität realisiert. Als Programmiersprache wurde FORTRAN 77 gewählt, da sie vom Betriebssystem gut unterstützt wird. Die Struktur des Programms ist in Figur 12 dargestellt. Die einzelnen Programmteile sind in aufsteigender Hierarchie von rechts nach links angeordnet, sie entsprechen Subroutinen des Programms und sind als Kästchen mit abgerundeten Ecken dargestellt. Der Aufruf ist durch einen gestrichelten Pfeil symbolisiert. Mit ihm werden Daten an den aufgerufenen Programmteil übergeben und nach Beendigung wieder übernommen. Die zweite Möglichkeit des Datenaustausches besteht



Figur 12: Struktur des Programmes zur kinetischen Analyse, Erläuterungen sind im Text gegeben.

im Schreiben und im Zugriff auf gemeinsam benutzte Datenblöcke (rechteckige Kästchen). Volle Pfeile bezeichnen den Datenfluss. Ein- und Ausgabedateien sind als Rhomben, das Betriebssystem (Operating System OS) durch einen Kreis dargestellt. Die einzelnen Programnteile sind:

Model 1-5: Es stehen 5 Sätze von Differentialgleichungen zur Auswahl. Sie berechnen $d[R_i]/dt$ aus i , den kinetischen Parametern und dem aktuellen Wert des Profils der Erzeugungsrate $f(t)$.

Diffgl.: Ruft das richtige kinetische Modell auf.

Halbs.: berechnet aus der übergebenen Zeit $f(t)$. Die Parameter des Halbschattenprofils werden den globalen Daten *Halbsh.*, die Sektorfrequenz *Inp Real* entnommen und nach (11, 12) verrechnet. Ist eine spezielle Variable gesetzt, wird die Hellperiode verlängert.

Runge Kutta: errechnet Konzentrations-Zeit-Profile ausgehend von Anfangskonzentrationen durch numerische Integration nach (25-27). Die Koeffizienten α , β , γ des gewählten Verfahrens stehen im Datenblock *R.K. Koeff.* zur Verfügung.

Prep. Trace: berechnet aus den in *Nicolet* gespeicherten Signal-Zeit-Profilen die Mittelwerte der letzten 30 Punkte der Hellperiode s_i^0 , der Dunkelperiode s_i^e und die Varianz σ_i^2 . Negative Mittelwerte werden durch Null ersetzt. Das Ende der Hellperiode ist bestimmt durch die aktuellen Halbschattenparameter, die von Chisq übergeben werden. Die Resultate werden in *Prept* abgespeichert.

Chisq: berechnet X^2 . Beim Aufruf werden dieser Routine die Parameter aller Klassen übergeben. Chisq prüft, ob keine Konzentrationen und kinetischen Konstanten negativ sind und bricht gegebenenfalls mit $X^2=9 \cdot 10^{30}$ ab. Die Anfangswerte für die numerische Integration werden direkt aus den vorgegebenen Parametern oder unter Verwendung der von Prep. Trace ermittelten Größen nach

$$[R_i](t=0) = \frac{[R_i^\infty] \cdot \text{scp}_i}{s_i^0} \cdot s_i^e \quad (41)$$

berechnet (vgl. (34)). Die nach Aufruf von Runge Kutta erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile werden nach (34) in $s_i^{\text{calc}}(n)$ umgerechnet und X^2 nach (20) berechnet. Wird die Erfüllung der Anschlussbedingung (29) verlangt, werden die Differenzen $[R]_0 - [R](t=512 \cdot \tau)$ aller nicht detektierbaren Spezies proportional zu σ_i^{-2} gewichtet und zu X^2 addiert.

Simpl: minimiert den von Chisq gelieferten Wert durch Variation aller freien Parameter. Zur Bildung des Startsimplex werden die freien Parameter aller Klassen zu einem Startparametersatz mit zugehörigen Startgrößen zusammengefügt. Die Terminationskriterien sind erfüllt, wenn alle Differenzen von grösstem und kleinstem Wert $< 5 \cdot 10^{-4}$ für kinetische, $< 2 \cdot 10^{-3}$ für die anderen Parameter und $< 5 \cdot 10^{-3}$ für X^2 sind. Sie werden für die Fehleranalyse zur Verkürzung der Rechenzeit um einen Faktor 2 gelockert. Die Resultate werden in *Si Results* gespeichert.

Fit: Steuert den Ablauf der gesamten Analyse. Wird Methode 2 der Radikalkonzentrationsbestimmung verwandt, wird $[R_1^0]$ nach (31) berechnet. Die Parameter werden durch Aufruf von Simpl optimiert. Zur Bestimmung der f_1 -Werte wird dann Runge Kutta mit den besten kinetischen Parametern aufgerufen, dazu werden die Anfangswerte wie in Chisq berechnet und die Verlängerung der Hellperiode wird aktiviert. Danach werden die Konstanten und Skalierungsparameter korrigiert. Zur Fehlerabschätzung der numerischen Integration werden in einem Iterationslauf die Fehler nach (28) berechnet und in Einheiten von X^2 ausgedrückt, wie Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung. Die parabolischen Fehler werden durch zweifaches numerisches Differenzieren von X_{best}^2 und Extrapolation auf $X^2 = X_{best}^2 + 1$ für jeden Parameter bestimmt (23). Auf Verlangen werden die Standardabweichungen für kinetische Konstanten auch nach der in Kapitel 4.1. beschriebenen Methode berechnet. Dazu wird Simp wiederholt aufgerufen. Der Parameter, dessen Standardabweichung interessiert, wird auf einen festen Wert gesetzt und durch Setzen von Startgröße 0 blockiert. Er wird nach dem Verfahren binärer Nullstellensuche variiert, bis $\|X^2 - X_{best}^2 - 1\| \leq \epsilon$ mit kleinem, vorgegebenem ϵ erfüllt ist. Diese Fehleranalyse ist sehr zeitaufwendig. Alle Resultate werden in die Ausgabedatei geschrieben, ein graphischer Ausdruck wird unter Verwendung der systemeigenen Routinen Plot erstellt.

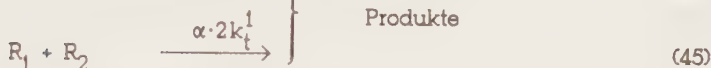
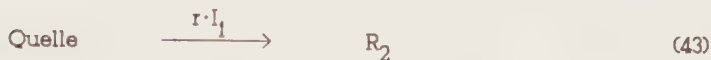
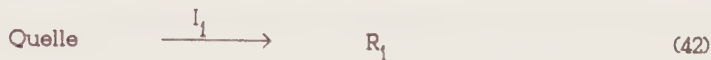
Input: liest die Eingabedateien, testet die Gültigkeit der Daten und speichert sie in Datenblöcke ab.

Init RK: Initialisiert die Runge-Kutta-Koeffizienten α , β , γ in *R. K. Koeff.*

Dattim: protokolliert Zeit und Datum auf der Ausgabedatei.

Das Hauptprogramm KINETIK ruft seine Unterprogramme auf.

Als Beispiel wird ein 2-Radikalsystem mit Reaktionsschema (42-45) betrachtet.



Es wird in Kapitel 7. mit $R_1 = t\text{-Butyl}$ und $R_2 = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenoxyl}$ ausführlich behandelt. Die kinetischen Konstanten sind I_1^0 , $2k_t^1$ und die dimensionslosen r , α . Die kinetischen Gleichungen sind in Datei 1 formuliert mit $A(1) = I_1^0$, $A(2) = 2k_t^1$, $A(3) = \alpha$ und $A(4) = r$.

```

C =====
      SUBROUTINE MODEL3 (Y,A,DY,NMBGL,FVT)
C
      INTEGER NMBGL
      REAL*16 Y(10),A(18),DY(10),FVT
C
*  VARIABLES: NUMBER OF ACTUAL DIFF. EQ.      : NMBGL
*
*          - Y: RADICAL CONCENTRATIONS
*          - A: KINETIC PARAMETER
*          - FVT: VALUE 0 -> 1 INITIATION RATE FUNCTION
*          - DY: DIFFERENTIAL DY/DT
*
C  T-BUTYL + PHENOXYL
      GOTO(1,2,3) NMBGL
1     DY(1)=A(1)*FVT-A(2)*Y(1)*Y(1)-A(2)*A(3)*Y(1)*Y(2)
      RETURN
2     DY(2)=A(1)*A(4)*FVT-A(2)*A(3)*Y(1)*Y(2)
      RETURN
3     DY(3)=0
      END
C =====

```

Datei 1: Subroutine MODEL3 mit kinetischen Gleichungen für ein 2-Radikal-system (42-45).

Datei 2 zeigt die Eingabedatei zur Auswertung. Die Werte werden in der Zeile unter ihrer Bezeichnung eingegeben. Sie bedeuten:

TITEL:	Titel zur genauen Bezeichnung
NO OF DIFFEQ:	Anzahl kinetischer Gleichungen
NO OF TRACES:	Anzahl Signal-Zeit-Profile, hier 2, da beide Radikale detektiert werden
MODEL:	Kinetisches Modell (vgl. Datei 1)
STEPS/CHANN:	Angabe der Schrittweite der numerischen Integration in Schritten pro Speicherkanal
ORDER(S/T):	Ordnung der numerischen Integration
PLOT(I/O):	1 bedeutet graphischer Ausdruck erwünscht.
ERRORANAL:	-3 verlangt Bestimmung der Standardabweichung für Parameter $A(3)=\alpha$.
TIMEBAS:	Kanalzeit τ des Speichers, in ns
STATCONC:	Konzentration von R_1 , in M
CHOPPERFREQ.:	Sektorfrequenz f_s , in Hz
NO. OF KIN. CONST.:	Anzahl kinetischer Konstanten
MAXIT:	Höchste Anzahl Iterationsschleifen in <u>Simplex</u>
ROT SECTOR:	1 bedeutet: $[R_1]$ bei rotierendem Sektor gemessen
CLOSURE COND.:	1 bedeutet: Nebenbedingung (29) muss erfüllt sein
STAT. CONC REL. ..	Skalierungsparameter sc_i , $i=1..10$
FIT OF STAT. CONC.:	für alle Spezies i , 1 bedeutet, dass sc_i ein freier, zu optimierender Parameter ist. In diesem Beispiel wird sc_2 mit Startwert 0.7 angepasst.

Nach gleichem Muster werden die kinetischen Parameter, die Parameter des Halbschattenprofils (SECTOR-ERROR) und die Anfangswertparameter (START-VALUES) eingegeben.

Die Resultate einer Auswertung von Signal-Zeit-Profilen mit dieser Eingabedatei sind in Datei 3, der Ausgabedatei, gegeben. Die Anpassung verlief erfolgreich und endete nach 229 Iterationen. Die kinetischen Konstanten A(1) - A(4) sind in 3 Kolonnen angegeben, die mittlere (1. ORDER) enthält die unkorrigierten Parameter, die für Konstanten 1. Ordnung korrekt sind. Konstanten 0. und 2. Ordnung sind für $f_i \neq 1$ korrigiert und den zugehörigen Kolonnen zu entnehmen. In Klammern stehen die numerischen Genauigkeiten, die der Grösse des letzten Simplex entsprechen. Es folgen die Skalierungs-

parameter sc_i (UNCORRECTED) und sc_i (CORRECTED) mit Genauigkeit, die geschätzte Ungenauigkeit der numerischen Integration, X_{best}^2 mit Genauigkeit und X_{red}^2 . Für alle Parameter sind parabolische Fehler (ERROR) berechnet. Für $A(3)=\alpha$ sind die Standardabweichungen $\sigma^+=1.2\%$ (POSITIVE DEVIATION) und $\sigma^-=1.2\%$ (NEGATIVE DEVIATION) zusammen mit den gefundenen Werten $\Delta X^2 = X^2 - X_{best}^2$ (CHISQUARE ENHANCEMENT) angegeben.

```

----- TITEL -----XXXXXXXXXXXXX\
F3+5K13 T-BUTYL AND PHENOXYL RADICAL 4 G DTBK/50 ML RT
--NO.OF DIFEQ--NO.OF TRACES--MODEL--STEPS/CHANN--ORDER(5/7)--\
   2           2           3           1           5
--PLOT(1/0)--ERRORANAL.(0=NO +-FIRST N KIN PAR. -N= PAR N ONLY )-\
   1           -3
--TIMEBAS IN NS--STATCONZ.RAD.1-- CHOPPERFREQ.-----\
  13000          6.90E-7          150.20
--NO.OF KIN.CONST.--MAXIT-- ROT SECTOR -- CLOSURE COND. ----\
   4           900           0           0
--STAT.CONZ REL. TO RAD.1 (2 ROWS X 5 VALUES, RAD.1: 1.00 !)--\
  1.00         0.70         0.90         4.00         5.00
  6.00         7.00         8.00         9.00        10.00
-- FIT OF STAT.CONZ(1/0) (RADIKAL 1 =0 ! ) -----\
  0           1           0           0           0
  0           0           0           0           0
-- KIN. PARAMETER (3-ROWS X 6 VALUES ! ) -----\
  0.500E-2     0.600E10     0.200         0.150         0.1E9      100.0
  7.0E0        8.0E0        9.0E0        10.0E0       11.0E0     12.0E0
  13.0E0       14.0E0       15.0E0       16.0E0       5.0E-4      1E9
-- FIT OF KIN PARAMETERS (1/0) -----\
  1           1           1           1           1           1
  0           0           0           0           0           0
  0           0           0           0           0           0
-- SECTOR-ERROR-PARAMETER (6 VALUES !), FIT (1/0) -----\
  0.37755      8.4493      47.4515      3.03459      1.91585      4.91295
  0           0           0           0           0           0
-- STARTVALUES 0.0=FROM TRACE; FIXED 1.0=FROM TRACE; FIT -\
  X.Y=FIT STARTING AT X.Y -X.Y=SET TO X.Y FIXED -\
  0.0          0.0          0.0          0.0          0.0
  0.0          0.0          0.0          0.0          0.0
-- END OF INPUT -----\

```

OUTPUT OF PROGRAM KINTC

TITLE : F3+5K13 T-BUTYL AND PHENOXYL RADICAL 4 G DTBK/50 ML RT

. (Wiedergabe der Eingabegroessen)

TOTAL NUMBER OF PARAMETERS : 5

RESULTS OF FIT (NUMERICAL ACCURACY IN REL. UNITS)

SIMPLEX ENDED AFTER 229 ITERATIONS

KINETIC PARAMETERS:

	0. ORDER:	1. ORDER:	2. ORDER:	
A(1)=	0.445947Q-02	0.443911Q-02	0.441885Q-02	(0.392728Q-03)
A(2)=	0.810515Q+10	0.806815Q+10	0.803132Q+10	(0.710916Q-03)
A(3)=	0.252961Q+00	0.251806Q+00	0.250657Q+00	(0.658262Q-03)
A(4)=	0.160145Q+00	0.159414Q+00	0.158686Q+00	(0.152957Q-02)

SCALING PARAMETERS:

	UNCORRECTED:	CORRECTED:	
A(2)=	0.696524Q+00	0.753056Q+00	(0.118266Q-02)

ESTIMATED ERROR OF RU-KU IN UNITS OF CHISQUARE: 0.174267Q-24

MINIMAL CHISQUARE : 0.130749Q+04 (0.280088Q-05)

REDUCED CHISQUARE : 1.28311

PARABOLIC ERRORS (IN REL. UNITS)

DELTA FOR NUMERIC DIFFERENTIALS: 0.1000Q-01

KINETIC PARAMETERS:

ERROR(1)= 0.162203Q-02
ERROR(2)= 0.167079Q-02
ERROR(3)= 0.121987Q-02
ERROR(4)= 0.125645Q-02

SCALING PARAMETERS:

ERROR(2)= 0.149901Q-02

ONE STANDARDDEVITATION OF PARAMETER3 :

(IN RELATIVE UNITS)

POSITIVE DEVIATION : 0.12317Q-01

CHISQUARE-ENHANCEMENT : 1.00018

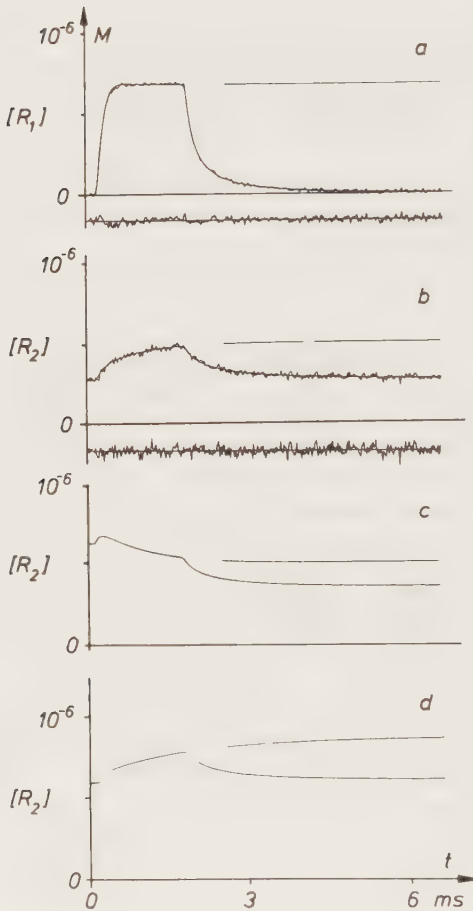
NEGATIVE DEVIATION : -0.11740Q-01

CHISQUARE-ENHANCEMENT : 0.99693

DATE : 88-04-25 TIME : 14: 1:13.429

Datei 3: Ausgabedatei, leicht gekürzt

Der graphische Ausdruck ist in Figur 13a-b abgebildet. Dargestellt sind die experimentellen und angepassten Konzentrations-Zeit-Profile, sowie der Kurvenverlauf bei verlängerter Hellperiode. Die Residuen, Abweichungen der Anpassung vom Experiment, sind unter den Kurven eingezeichnet. Der optische Eindruck und die Resultate sind befriedigend. Die Differenz zwischen parabolischem Fehler und Standardabweichung für α ist typisch. In einer zweiten Auswertung wurde nur das Signal-Zeit-Profil von R_1 verwandt und R_2 als nicht detektierbare Spezies behandelt. Für ein perfektes Experiment werden gleiche Resultate wie in der ersten erwartet. Der gerechnete Kurvenverlauf von R_2 (Figur 13c) weicht aber vom tatsächlichen (Figur 13b) ab. Mit Nebenbedingung (29) wird die Situation verbessert (Figur 13d). Die Kurven für R_1 sind in allen Fällen von Figur 13a optisch nicht zu unterscheiden. Alle Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Auswertungen 1 und 3 stimmen innerhalb der Standardabweichungen von $A(3)=\alpha$ überein. Auswertung 2 ist unbefriedigend, $X_{red}^2=0.86$ ist offensichtlich ein lokales Minimum, denn $X_{red}^2=0.77$ kann erreicht werden (Auswertung 3). Imperfektionen in Signal-Zeit-Profilen können solche Effekte hervorrufen. Sie können durch Schwankungen der Sektorfrequenz, der Temperatur, der Lichtintensität, der chemischen Zusammensetzung, durch schlechtes Halbschatten-Profil oder durch Nebenreaktionen verursacht werden. Ihr Einfluss lässt sich aber, wie an diesem Beispiel einer nicht optimalen Situation gezeigt, durch Variation in der Auswertung abschätzen. Der Wert der kinetischen Konstante $A(2)=2k_t^1$ stimmt mit dem Literaturwert von $8.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei $T=300 \text{ K}$ gut überein [7].

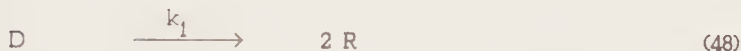


Figur 13: Konzentrations-Zeit-Profile von t-Butyl- (R_1) und 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikalen (R_2) mit verschiedenen Auswertungen:
a+b: Auswertung beider Signal-Zeit-Profile,
a+c: Auswertung des Signal-Zeit-Profils von R_1 allein,
 ohne Anschlussbedingung für R_2
a+d: Auswertung des Signal-Zeit-Profils von R_1 allein,
 mit Anschlussbedingung für R_2
Die Radikale wurden durch Photolyse von 0.56 M Di-t-butylketon und 1.37 M Di-t-butylperoxid in 76 mM Tri-t-butylphenol in n-Heptan bei Zimmertemperatur erzeugt.

4.5. Inhomogene Konzentrationen

4.5.1. Problemstellung und Näherungen

Betrachtet sei die reversible Termination des Radikals R zum Dimeren D nach (46-48), wie sie für R = 2,6-Di-t-butylphenoxyl in Kapitel 6. untersucht wird.



In der Messlösung werden R und D durch Bestrahlung während der Verweilzeit τ im beleuchteten Teil der Zelle aufgebaut. Die Konzentrationen $[\text{R}]$ und $[\text{D}]$ sind entlang der Flussrichtung y inhomogen verteilt. Zur kinetischen Analyse werden kinetische Gleichungen für mittlere detektierte Konzentrationen $[\text{R}]_m$ und $[\text{D}]_m$ verwandt:

$$\frac{d[\text{R}]_m}{dt} = I(t) - 2k_t \cdot [\text{R}]_m^2 + 2k_l \cdot [\text{D}]_m - k_f \cdot [\text{R}]_m \quad (49)$$

$$\frac{d[\text{D}]_m}{dt} = \quad + k_t \cdot [\text{R}]_m^2 - k_l \cdot [\text{D}]_m - k_f \cdot [\text{D}]_m \quad (50)$$

$k_f = \tau^{-1}$ berücksichtigt, dass R und D die Zelle mit dem Fluss des Lösungsmittels verlassen. Die Gleichungen sind für homogene Verhältnisse korrekt.

Mit der Massenbilanz

$$I^0 \cdot t = 2 \cdot [D] + [R] \quad (51)$$

und linearem Anstieg von $[D](y)$ mit y ist

$$[D]_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{I^0 \cdot t}{4} - [R]_m \right) \quad (52)$$

Der Faktor $1/4$ berücksichtigt die geringere mittlere Lichtleistung bei rotierendem Sektor, die Faktoren $1/2$ Stöchiometrie und Mittelwertbildung. Die Anfangswerte $[D]_0$ des nicht detektierbaren Dimeren werden in der Auswertung nach (52) berechnet und laufend an Änderungen des Parameters I^0 angepasst. Die Gültigkeit des Verfahrens mit Anwendung der Gleichungen (49, 50, 52) wird im folgenden gezeigt:

Die korrekten kinetischen Gleichungen für (46-48) sind

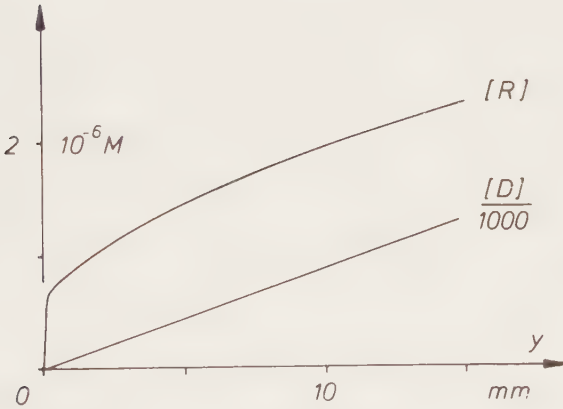
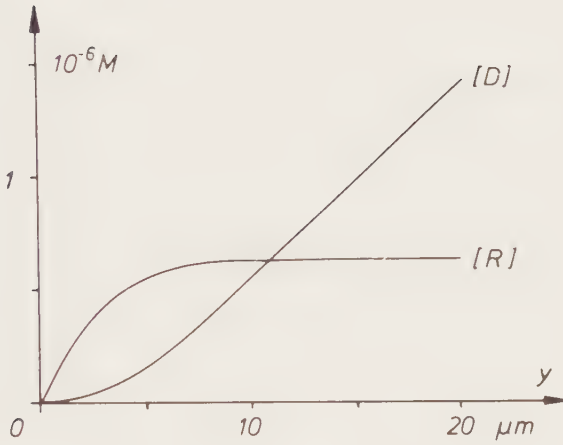
$$\frac{d[R]}{dt} = I(t) - 2k_t [R]^2 + 2k_1 [D] - v \cdot \frac{d[R]}{dy} \quad (53)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_t [R]^2 - k_1 [D] - v \cdot \frac{d[D]}{dy} \quad (54)$$

Für stationäre Verhältnisse, konstante Geschwindigkeit v und mit (51) ist

$$\frac{d[R]}{dy} = - \frac{2k_t}{v} [R]^2 - \frac{k_1}{v} [R] + \frac{I}{v} \left(1 + k_1 \cdot \frac{y}{v} \right) \quad (55)$$

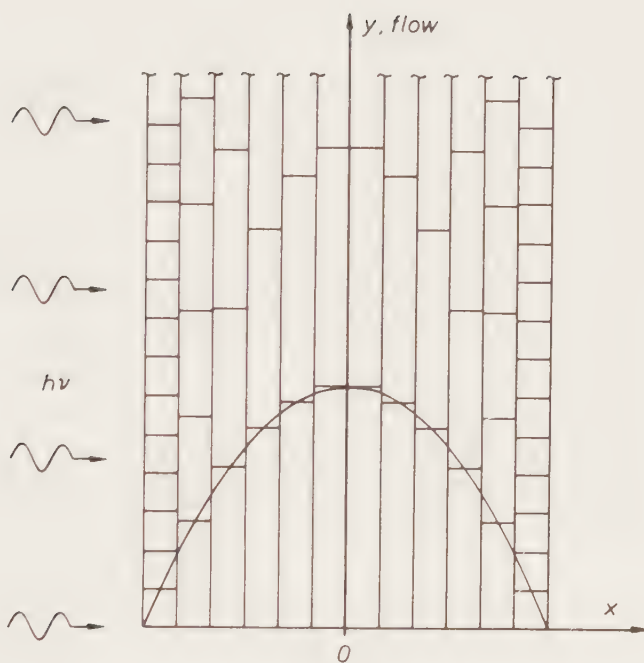
Figur 14 zeigt den Verlauf der stationären Konzentrationen $[R]$ und $[D]$ entlang der Flussrichtung y . Sie wurden aus (55) und (51) berechnet durch numerische Integration mit $[R](y=0) = [D](y=0) = 0$ und typischen kinetischen Konstanten für die Reaktionen von 2,6-Di-*t*-butylphenoxyl. Wie Figur 14 deutlich zeigt, verläuft $[D]$ schon nach $20 \mu\text{m}$ der 15 mm langen Zelle in guter Näherung linear, wie es zur Herleitung von (52) benutzt wurde.



Figur 14: Berechnete Konzentrationen der Radikale R und Dimeren D entlang der Messzelle bei stationärer Bestrahlung. Die kinetischen Konstanten sind $I^0 = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$, $2k_t = 5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_l = 0.1 \text{ s}^{-1}$, und die Fließgeschwindigkeit beträgt $v = 1.15 \text{ mm/s}$.

4.5.2 Simulation

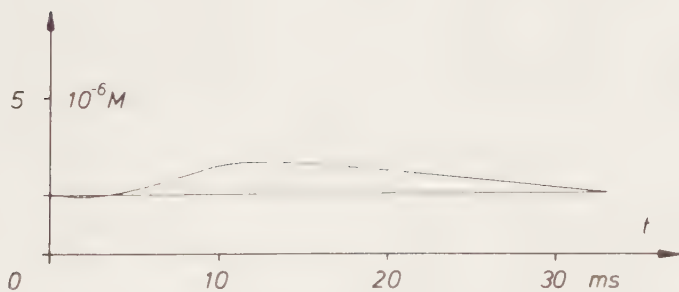
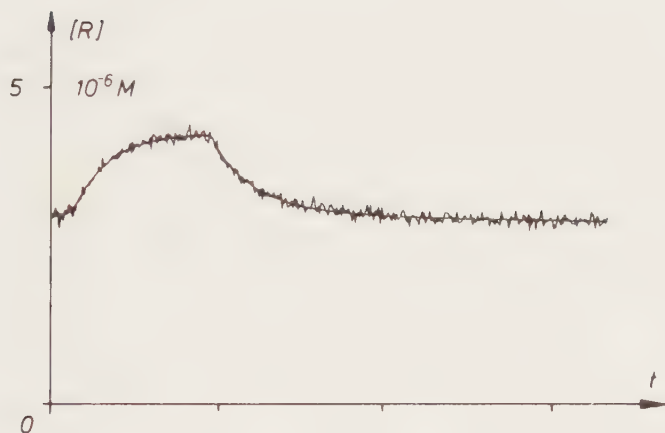
Die kinetischen Gleichungen (49 - 50) beschreiben das Reaktionssystem (46 - 48) nur näherungsweise. Korrekte kinetische Gleichungen für die mittleren, detektierten Konzentrationen konnten nicht gefunden werden. Die Gültigkeit der Gleichungen (49 - 50) wurde anhand einer Simulation geprüft. Sie berücksichtigt die Geometrie des Spektrometers, die Verteilung der Spektrometer-Empfindlichkeit und die parabolische Geschwindigkeitsverteilung des Lösungsmittel-flusses entlang der optischen Achse x . Die Zeitdauer $t_{\text{exp}} \approx 33 \text{ ms}$ eines Experimentes, einer Hell-Dunkel-Periode, ist klein gegen die mittlere Verweildauer $\tau \approx 2.3 - 5.7 \text{ s}$. Die Zelle kann daher virtuell zerlegt werden in viele kleine Subzellen mit nahezu homogen verteilten Konzentrationen. Wie in Figur 15 dargestellt, wird die Zelle entlang x in Schichten gleicher Dicke mit parabolisch verteilter Fliessgeschwindigkeit geteilt. Die einzelnen Schichten sind entlang y in Subzellen unterteilt, deren Länge so gewählt wird, dass die Verweildauer in den Zellen gleich τ_{exp} ist. Je nach Verweilzeit und Anzahl Schichten resultieren so für typische Bedingungen bis zu 3000 Subzellen. Für einen Satz kinetischer Konstanten werden Signal-Zeit-Profile für alle Subzellen berechnet durch numerische Integration der kinetischen Gleichungen für das homogene System (46 - 48), gefolgt von Multiplikation mit der Spektrometer-Empfindlichkeit $\cos^2(\alpha \cdot y)$. α ist durch die Geometrie des Hohlraumresonators gegeben [Pla]. Die Anfangskonzentrationen R und D in einer Subzelle zu Beginn des Experiments sind durch die Konzentrationen in der vor ihr liegenden Subzelle am Ende des Experiments gegeben. Die gleichzeitig stattfindenden Experimente werden also nacheinander berechnet, ausgehend von $[R]=[D]=0$ für die ersten Subzellen aller Schichten. Die Übergabe der Konzentrationen von einer Subzelle in die nächste entspricht einem zu Beginn der Experimente gepulsten Fluss der Lösung. Die Pulse folgen durch die grosse Anzahl Subzellen in rascher Abfolge aufeinander und beschreiben den laminaren Fluss der Lösung gut. Die Summe aller Signal-Zeit-Profile wird zusammen mit der mittleren Radikalkonzentration $[R]_m$ aller Subzellen mit dem normalen Programm unter Verwendung der Näherungen (49, 50, 52) ausgewertet.



Figur 15: Unterteilung der Messzelle in Schichten mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil entlang der optischen Achse x . Die Schichten sind in Flussrichtung y in Subzellen gleicher Verweildauer τ_{exp} aufgeteilt.

4.5.3. Beispiel

Das durch Simulation berechnete Signal-Zeit-Profil wird zur Auswertung künstlich verrauscht, um unvernünftig hohe X^2 -Werte zu vermeiden. Dazu wird ein Signal-Zeit-Profil unter üblichen Bedingungen an einer Magnetfeldposition ausserhalb des Spektrums aufgenommen. Das so erhaltene Rauschen wird zu den gerechneten Profilen addiert. Die Simulationen wurden für 2 Sätze kinetischer Konstanten durchgeführt, die für 2,6-Di-*t*-butylphenoxy-radikale in *t*-Butylbenzol bei $T_1 = 252$ und $T_2 = 260$ K gemessen wurden. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigen Übereinstimmung zwischen den vorgegebenen Konstanten und den Ergebnissen der Auswertung innerhalb 15% für T_1 und 25% für T_2 . Höhere Temperaturen wurden in den Experimenten (Kapitel 6.) nicht verwandt, da für diese stärkere Abweichungen zu erwarten sind. Für T_1 wurde die Anzahl S der Schichten variiert. Für die reelle Zelle wurde eine obere Grenze von 12 wirksamen Schichten abgeschätzt, feinere Strukturen werden durch Konvektion verwirbelt. Figur 16 ist der graphische Ausdruck der Auswertung für T_1 und $S=12$. Er zeigt eine einwandfreie Anpassung mit einer den reellen Kurven ähnlichen Form (Kapitel 6., Figur 27). Wie die Simulation zeigt, können Signal-Zeit-Profile in guter Näherung mit (49, 50, 52) ausgewertet werden. Es ist anzunehmen, dass die Fehler in den kinetischen Konstanten noch kleiner sind, als nach Tabelle 2 erwartet wird, da die Simulation Effekte der Konvektion und der Verarmung, die beide Konzentrationsgradienten abbauen, nicht berücksichtigt.

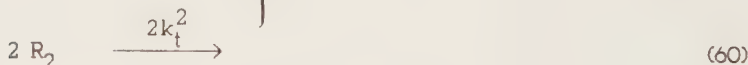
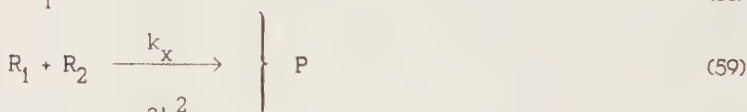
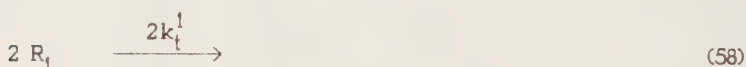
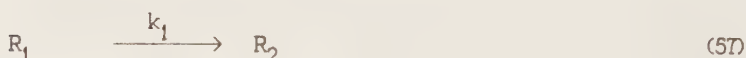
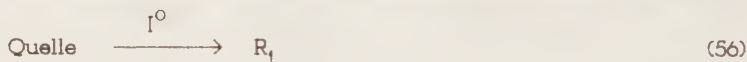


Figur 16: Auswertung eines simulierten, künstlich mit Rausch versehenen Signal-Zeit-Profiles eines Radikals, das reversibel terminiert.
Oben: Radikal R, unten: Dimeres D, aufgetragen ist $[D] - [D]_m$.

5. DECARBOXILIERUNG VON t-BUTOXICARBONYLRADIKALEN

5.1. Reaktionssystem

Die kinetischen Konstanten von Radikal-Molekül-Reaktionen werden oft relativ zu bekannten Raten 1. Ordnung radikalischer Reaktionen durch Produktanalyse gewonnen [41-43]. Die unimolekularen Prozesse, Fragmentationen oder Umlagerungen, dienen als interne Zeitgeber, als "Radikaluhren". Sie wurden bisher mit stationärer ESR-Spektroskopie kalibriert [43]: Radikal R_1 wird photolytisch erzeugt und reagiert zu R_2 . Das Reaktionsschema (56-60)

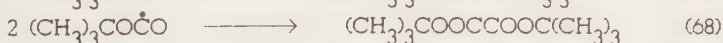
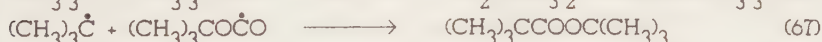
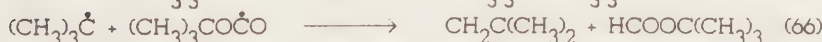
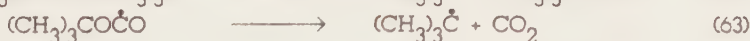
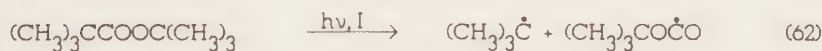


führt für die stationären Konzentrationen auf

$$\frac{1}{[R_2^\infty]} = \frac{k_x}{k_1} + \frac{2k_t^2}{k_1} \cdot \frac{[R_2^\infty]}{[R_1^\infty]} \quad (61)$$

Die Radikalkonzentrationen werden bei verschiedenen Temperaturen gemessen und durch Lichtabschwächung variiert. Aus Auftragungen nach (61) werden k_x/k_1 und $2k_t^2/k_1$ gewonnen. Um k_1 berechnen zu können, muss $2k_t^2$ in zeitauflösenden Experimenten separat bestimmt werden, unter Bedingungen, bei denen nur R_2 auftritt. Nebst der Beschränkung auf Reaktionsschema (56-60) weist die Methode zwei weitere Nachteile auf: Sie verlangt absolute Messungen der Radikalkonzentrationen, die mit Fehlern bis zu 20% behaftet sind (Kapitel 3.3.). Weiter muss $2k_t^2$ oft durch Extrapolation abgeschätzt werden, da eine Bestimmung unter gleichen Bedingungen nicht möglich ist.

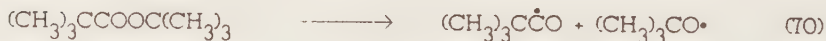
Wie im letzten Kapitel ausgeführt, können kinetische Konstanten konkurrierender Radikalreaktionen durch kinetische ESR-Spektroskopie direkt bestimmt werden. Zur Bestimmung von Konstanten 1. Ordnung ist die Methode besonders gut geeignet, da für diese keine Radikalkonzentrationen zu messen sind. Als Beispiel wird die Fragmentation von t-Butoxycarbonyl- $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{O}$ zu t-Butylradikalen $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ und CO_2 untersucht. Diese "Radikaluhr" wurde von Griller und Roberts bereits mit der stationären Methode kalibriert [44, 45]. Sie erzeugten $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{O}$ aus Ameisensäure-t-butylester durch H-Abstraktion mit t-Butoxiradikalen. Diese wurden durch Photolyse aus dem Lösungsmittel Di-t-butylperoxid gebildet. Die Selbstterminationskonstante $2k_t^2$ von t-Butyl wurde aus einem geschätzten Wert von $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 303 \text{ K}$ und einer angenommenen Aktivierungsenergie von 8 kJ/mol für den Temperaturbereich $215 \leq T \leq 256 \text{ K}$ der Experimente durch Extrapolation berechnet. Die Annahmen weichen von neueren Daten ab [7] und das Resultat $2k_t^2/k_x = 3$ entspricht nicht den Erwartungen für diffusionskontrollierte Reaktionen. Weiter waren die Resultate von Produktanalysen ihres Reaktionssystems in dieser Arbeit mit dem Reaktionsschema (56-60) nicht verträglich, sie zeigten einen unerklärbaren Überschuss an t-Butanol sowie einige unidentifizierbare Reaktionsprodukte. In Abweichung von (56) wurden deshalb die Radikale R_1 und R_2 gleichzeitig durch Photolyse von Pivalinsäure-t-butylester erzeugt. Aus früheren Arbeiten [46-49] wird eine Spaltung vom Norrish-Typ-I (62) zu den Radikalen erwartet, möglicherweise begleitet von einer nicht radikalischen Norrish-Typ-II-Spaltung (69), die keinen Einfluss auf die Radikalkinetik hat.



5.2. Messergebnisse

In kinetischen Experimenten wurde 0.45 M Ester in n-Heptan in einer Messzelle von 1 mm Dicke ($\Phi=0.8$) photolysiert. Die Verweildauer von 22 s in der Zelle führte zu Verarmungen $<2\%$. Messungen bei tiefer Temperatur zur Untersuchung der Terminationen allein wurden mit einer 0.9 M Lösung in 1,2-Butylenoxid und einer 0.4 mm-Zelle durchgeführt. Proben für GC-Analysen wurden bei kinetischen Messungen am Ausfluss der Messzelle entnommen. Die Lösungen enthielten Oktan zur Standardisierung (n-Heptan/n-Oktan = 97/3 Vol%). Zur NMR-Analyse wurden 0.1 M Ester in deuteriertem Acetonitril bei Zimmertemperatur in einem abgeschlossenen NMR-Röhrchen photolysiert.

Als Reaktionsprodukte konnten mit GC Isobutan, Isobuten, Hexamethylethan, Ameisensäure-t-butylester, Oxalsäure-di-t-butylester und t-Butanol nachgewiesen werden. Ihre molaren Ausbeuten für $T=237$ K betragen 27.6, 48.9, 3.3, 14.5, 2.3 und 3.2 % und für $T=298$ K 38.0, 52.0, 8.3, 0.7, <0.3 und 1.1%. Sie bestätigen, bis auf t-Butanol, das Reaktionsschema (62-69). Wie für eine aktivierte Decarboxylierung (68) erwartet, nehmen die Produkte aus t-Butylradikalen mit steigender Temperatur zu, während Produkte aus t-Butoxiradikalen abnehmen. Die Bildung von t-Butanol kann durch eine Typ-I-Spaltung der CO-O-Bindung erklärt werden:



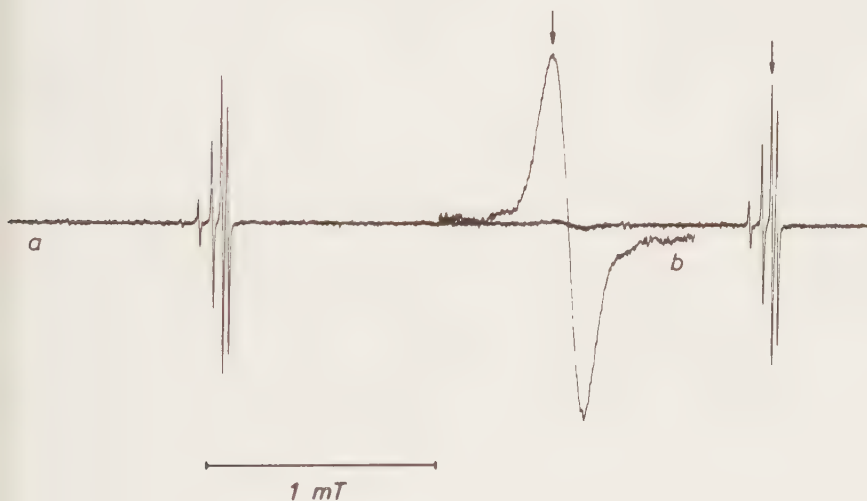
Solche Reaktionen wurden bei anderen Estern beobachtet [50]. Die geringe Ausbeute an t-Butanol zeigt, dass sie von geringer Bedeutung und in der kinetischen Analyse vernachlässigbar ist. Die nach (70) erwarteten Produkte Pivalaldehyd und CO konnten nicht gefunden werden. Der Überschuss an Isobuten über die Summe von Isobutan (64) und Ameisensäure-t-butylester (66) wird durch die Norrish-Typ-II-Spaltung (69) verursacht. Folgerichtig wurde Pivalinsäure als weiteres Produkt mit NMR nachgewiesen. Aus den Ausbeuten an Isobutan und Hexamethylethan ergibt sich das Verhältnis von Disproportionierung zu Rekombination für das t-Butylradikal zu 4.7 bei $T=298$ K und 8.4 bei $T=237$ K. Der Anstieg mit fallender Temperatur stimmt mit der Literatur überein, ihr Wert beträgt 5.4 in Oktan bei Zimmertemperatur [7].

Die Produktanalyse bestätigt das Reaktionsschema (62-68), die kinetischen Gleichungen für die Radikale $R_1 = (\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{O}$ und $R_2 = (\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ sind

$$\frac{d[R_1]}{dt} = I(t) - 2k_1^1 \cdot [R_1]^2 - k_x \cdot [R_1][R_2] - k_1 \cdot [R_1] \quad (71)$$

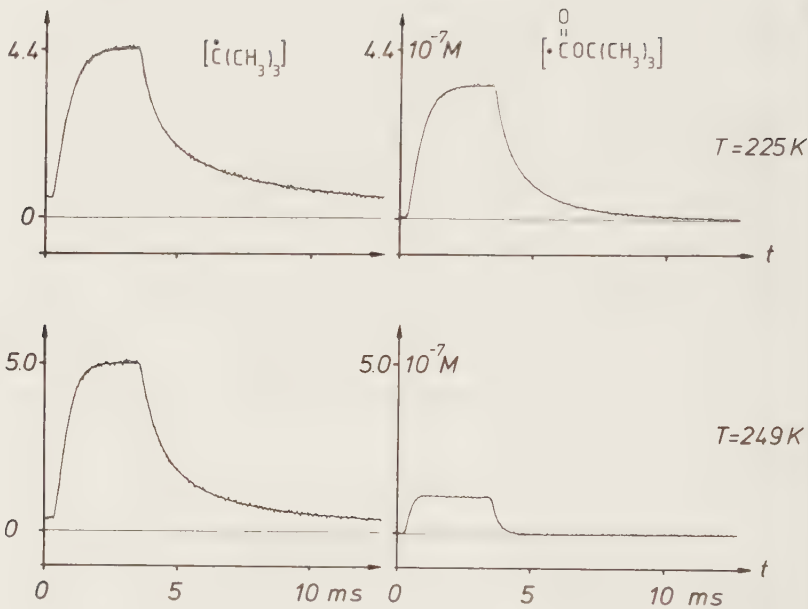
$$\frac{d[R_2]}{dt} = I(t) - 2k_1^2 \cdot [R_2]^2 - k_x \cdot [R_1][R_2] + k_1 \cdot [R_1] \quad (72)$$

mit den Konstanten I^0 für (62), k_1 für (63), $2k_1^2$ für (64-65), k_x für (66-67) und $2k_1^1$ für (68).



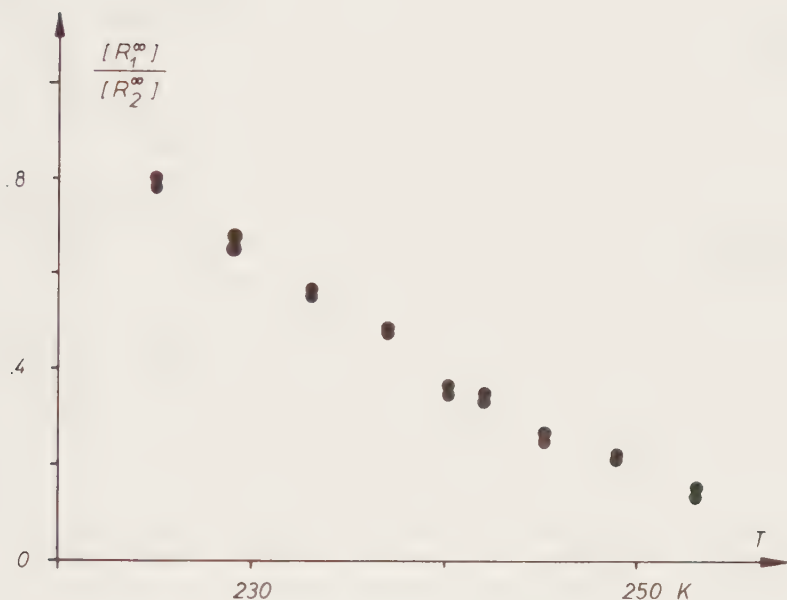
Figur 17: ESR-Linien von t-Butyl- (schmal) und t-Butoxycarbonylradikalen (breite Linie) in n-Heptan bei $T = 237 \text{ K}$

Signal a in Figur 17 zeigt den inneren Teil des ESR-Spektrums, das während der Photolyse in n-Heptan bei $T = 237 \text{ K}$ mit geringer Mikrowellenleistung (1 mW) und Modulationsamplitude ($0.1 G_{pp}$) aufgenommen wurde. Es zeigt die schmalen Linien des t-Butyl- und als breite Einzellinie das Spektrum des t-Butoxycarbonylradikals. Signal b zeigt diese bei höherer Mikrowellenleistung und Modulationsamplitude. Die Pfeile bezeichnen die in zeitauf-



Figur 18: Konzentrations-Zeit-Profile für t-Butyl- (links) und t-Butoxycarbonylradikale (rechts) bei intermittierender Photolyse von Pivalinsäure-t-butylester in n-Heptan. Den experimentellen Kurven sind die angepassten überlagert.

lösenden Messungen verfolgten Signale. Sie wurden im Temperaturbereich $225 \leq T \leq 253 \text{ K}$, eingeschränkt durch den Gefrierpunkt der Lösung und die Signalintensität des t-Butoxycarbonylradikals, durchgeführt. Figur 18 stellt Konzentrations-Zeit-Profile bei 2 verschiedenen Temperaturen dar. Den experimentellen Kurven sind die angepassten überlagert. 5 kinetische Parameter und das Konzentrationsverhältnis $[\text{R}_2^{\infty}]/[\text{R}_1^{\infty}]$ wurden bestimmt. Die Form der Kurven wird nach Gleichungen (71-72) erwartet. Mit steigender Temperatur nimmt die stationäre Konzentration des t-Butylradikals zu, da es durch Decarboxilierung vermehrt gebildet wird. Gleichzeitig sinkt seine Lebensdauer durch die schnelleren Terminationen. Das t-Butoxycarbonylradikal erreicht selbst bei tiefer Temperatur die stationäre Konzentration des t-Butyl nicht.



Figur 19: Verhältnis der stationären Radikalkonzentrationen von t-Butoxycarbonyl (R_1) und t-Butylradikalen (R_2) bei verschiedenen Temperaturen

Seine Lebensdauer ist, offensichtlich durch die bereits stattfindende Decarboxylierung, kürzer. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer starken Abnahme von stationärer Konzentration und Lebensdauer, die Form des Profils gleicht sich dem Verlauf der Lichtintensität an. Das Verhältnis der Radikalkonzentrationen sinkt mit zunehmender Temperatur (Figur 19), wie es für konstante Erzeugungsraten über die verschiedenen Experimente erwartet wird. Die Resultate der Anpassungen mit 6 freien Parametern sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Temperaturunabhängigkeit der Erzeugungsrate und der Anstieg der kinetischen Konstanten sind wie erwartet. Die Werte von $2k_t^1$ steigen jedoch besonders im oberen Temperaturbereich zu stark an. Für $T \geq 240$ K sind die Fehler dieser Konstante gross. Der Grund liegt darin, dass die Selbsttermination des t-Butoxycarbonylradikals bei hohen Temperaturen zur Nebenreaktion wird. Bei $T=253$ K beträgt der Anteil dieses Reaktionskanals an der Gesamtreaktion nur noch 5%. Die Bestimmung von $2k_t^1$ wird damit ungenau und die Werte fehlerhaft.

Für Selbst- und Kreuzterminationen gilt näherungsweise der Kreuzterminationsansatz [51]:

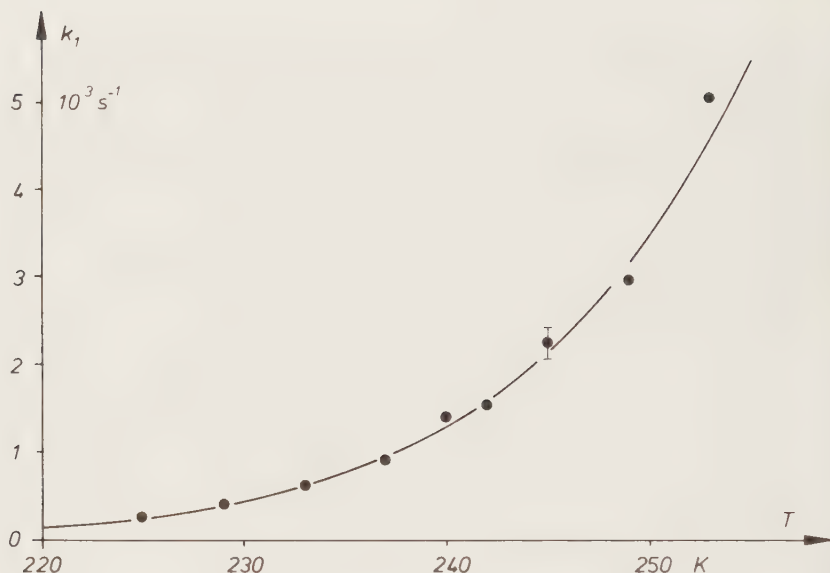
$$k_x = 2 (k_t^1 \cdot k_t^2)^{1/2} \quad (73)$$

Er wurde für dieses System durch Photolyse von Pivalinsäure-t-butylester in 1,2-Butylenoxid bei tiefer Temperatur $T=209\text{ K}$ überprüft. Unter diesen Bedingungen kann die langsame Decarboxilierung vernachlässigt werden. Eine Analyse der Signal-Zeit-Profile nach Gleichungen (71-72) mit $k_1=0$ ergab $2k_t^2:k_x:2k_t^1=1.65:1.00:0.63$ oder $k_x/2 \cdot (k_t^1 \cdot k_t^2)=0.98$ in Übereinstimmung mit (73). Die Experimente in n-Heptan wurden, unter der Annahme der Gültigkeit von (73), erneut ausgewertet mit einer Restriktion für $2k_t^1$ durch den Kreuzterminationsansatz. Die Resultate sind im unteren Teil der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Werte von $2k_t^1$ zeigen jetzt vernünftiges Verhalten, die anderen Konstanten und X^2 ändern sich im Vergleich zur ersten Auswertung nicht signifikant.

5.3. Diskussion

Figur 20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Decarboxilierungskonstante mit der Anpassung an das Gesetz von Arrhenius. Die Arrhenius-Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Sie wurden aus den Analysen mit Kreuzterminationsansatz gewonnen. Sie stimmen für k_1 gut mit den Resultaten von Griller und Roberts [43], $\log A/s^{-1} = 13.4$ und $E_a = 50.5 \text{ kJ/mol}$, überein. Der hier gemessene höhere Frequenzfaktor führt bei Zimmertemperatur allerdings zu einem 6 mal höheren Wert von k_1 . Ähnliche Werte wurden auch für das strukturverwandte t-Alkoxycarbonylradikal $c\text{-C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCO}^\bullet$ [52] gefunden. Für das Methoxycarbonylradikal $\text{CH}_3\text{OCO}^\bullet$ schätzten Solly und Benson [53] $\log A/s^{-1} = 13.5$ und $E_a \leq 41.8 \text{ kJ/mol}$. Der Frequenzfaktor wird durch die Experimente gestützt, doch die Aktivierungsenergie liegt sicherlich höher. Methoxycarbonylradikale wurden bei $T = 243 \text{ K}$ in Flüssigkeit mit ESR nachgewiesen [54], das Spektrum zeigt jedoch keine Linien von Methylradikalen. Die Rate der Decarboxylierung muss also tief, die Aktivierungsenergie hoch sein. Möglicherweise sinken Aktivierungsenergien von Decarboxylierungen mit zunehmender Stabilität der gebildeten Alkylradikale, wie es für Decarbonylierungen von Alkylcarbonylradikalen bekannt ist [6, 12, 55-57].

Die Werte der Selbst- und Kreuzterminationskonstanten für R_1 und R_2 sind in der Größenordnung diffusionskontrollierter Reaktionen. Aus Tabelle 3 wird für $T = 243 \text{ K}$ in n-Heptan $2k_t^2/2k_t^1 = 1.32$ berechnet. Das Verhältnis ist bei vollständiger Diffusionskontrolle gegeben durch $2k_t^2/2k_t^1 = \rho^2 \cdot D^2/\rho^1 \cdot D^1$, mit den Reaktionsdistanzen ρ und den Diffusionskoeffizienten D der Radikale. Die Distanzen $\rho^1 \approx \rho^2$ wurden aus dem Molvolumen der Modellsubstanzen Ameisensäure-t-butylester für R_1 und Isobutan für R_2 abgeschätzt [7, 8, 10-12]. Die Diffusionskoeffizienten der Modellsubstanzen wurden in 0.45 M Pivalinsäure-t-butylester in n-Heptan für $T = 243 \text{ K}$ gemessen. Sie stimmen mit $D^1 = (1.21 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D^2 = (1.51 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, d.h. einem Verhältnis von $D^2/D^1 = 1.25 \pm 0.2$ gut mit den kinetischen Messungen überein. In 1.2-Butylenoxid beträgt $2k_t^2/2k_t^1 = 2.5$ bei 209 K. Die Diffusionskoeffizienten, die aus experimentellen Gründen bei $T = 243 \text{ K}$ gemessen wurden, sind $D^1 = (0.93 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D^2 = (1.46 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und stimmen



Figur 20: Temperaturabhängigkeit der Decarboxilierungskonstante k_1 mit Anpassung an das Gesetz von Arrhenius

mit $D^2/D^1 = 1.6 \pm 0.1$ nur beschränkt mit $2k_t^2/2k_t^1$ überein. Der Vergleich mit den Werten in n-Heptan zeigt eine stärkere Abnahme des Diffusionskoeffizienten der polareren Substanz (Ameisensäure-t-butylester) im polareren Lösungsmittel. Der hohe Wert von $2k_t^2/2k_t^1 = 2.5$ kann mit diesem Effekt erklärt werden, der für die Radikale bei tiefer Temperatur möglicherweise ausgeprägter ist. Als weitere Ursache kann die unvollständige Ausmittlung der Reaktionsanisotropie der t-Butoxycarbonylradikale durch Rotation nicht ausgeschlossen werden. Insgesamt scheinen die Selbst- und Kreuzterminationen von R_1 und R_2 diffusionskontrolliert zu verlaufen, wie es für die meisten sterisch nicht gehinderten Kohlenstoffradikale bekannt ist [5].

6. SELBSTTERMINATION VON 2,6-DI-T-BUTYLPHENOXYLRADIKALEN

6.1. Reaktionssysteme

Die Rekombinations- und Disproportionierungsreaktionen von Phenoxylradikalen in Lösung wurden in letzter Zeit intensiv untersucht [58-61], da diese Radikale einerseits wichtige Zwischenprodukte in Anti-Oxidations-Prozessen sind und weil sie andererseits ungewöhnlich langsam terminieren. Selbstterminationen vieler kleiner Radikale in Lösung verlaufen diffusionskontrolliert [5, 6], die kinetische Konstante $2k_t$ ist durch den klassischen Ausdruck nach von Smoluchowski [62] gegeben

$$2k_t = \frac{2k_s}{1 + 2k_s / 2k_\infty} \quad (74)$$

mit $2k_s = \sigma \cdot 8\pi \cdot 1000^{-1} \cdot N_L \cdot D \cdot \rho$. Mit dem spinstatistischen Faktor $\sigma = 1/4$ für nicht reaktive Paare im Triplet-Zustand, hoher Reaktivität $2k_\infty \gg 2k_s$ und der Stokes-Einstein-Beziehung für den Diffusionskoeffizienten D ergibt sich die Debye-Formel

$$2k_s = R \cdot T \cdot 1500^{-1} \cdot \eta^{-1} \quad (75)$$

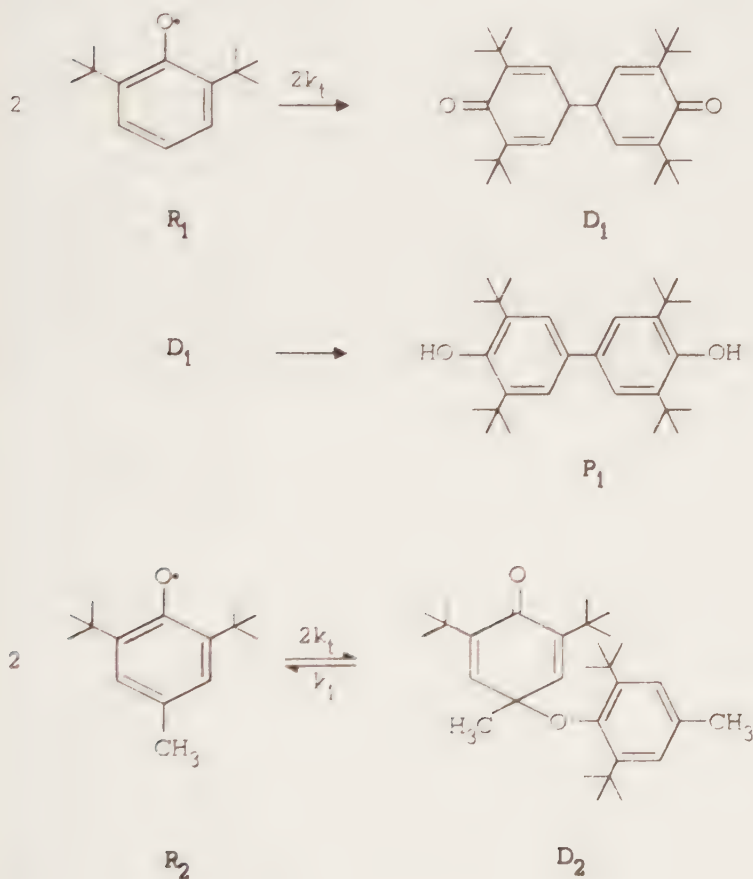
Die Raten der Selbsttermination weichen für die meisten Phenoxylradikale bis zu 2 Größenordnungen von (75) ab [5], verschiedene Erklärungen werden in der Literatur gegeben. Eine Analyse der Daten nach (75) führte zum Schluss, dass die Radikale "diffusionsbeschleunigt" (diffusion enhanced) mit einer Konstante 2. Ordnung reagieren [58, 60], die zwar proportional zu $T \cdot \eta^{-1}$, aber um einen sterischen Faktor $0 < f_{\text{eff}} < 1$ verringert ist. Radikale, die sich in unvoreilhafter gegenseitiger Orientierung nähern, können nicht ohne vorhergehende Reorientierung reagieren. Ist die Zeit der Reorientierung länger als die Kontaktzeit des Paares, diffundieren die Radikale wieder auseinander. Aus geometrischen Modellen für die Radikale, "weisse", unreaktive Kugeln mit "schwarzen", reaktiven Zonen, wird f_{eff} abgeschätzt. Die reaktiven Zonen sind kreisförmig und durch den Polarwinkel Θ charakterisiert. Verschiedene theoretische Ansätze wie Rotationsdiffusion, Effekte durch Lösungsmittelkäfige, Solvatationshüllen, nicht kontinuierliche Diffusion und weitere sind in [60]

diskutiert. Sie führen für $f_{\text{eff}} \approx 10^{-2}$ alle auf ähnliche funktionelle Zusammenhänge zwischen Θ und f_{eff} .

In einem zweiten Modell wird ein kurzlebiges Zwischenprodukt oder ein chemischer Komplex im Reaktionsweg von freien Radikalen zum Produkt postuliert. Solche Komplexe wurden zuerst von Williams und Kreilick [63] vorgeschlagen. Sie untersuchten 2,6-Di-t-butyl-4-R-phenoxyradikale und ihre Dimeren mit NMR. Zwischenstufen werden auch in [60, 61, 64-66] diskutiert und Reaktionsenthalpien von Radikalen zu Komplexen werden mit -4 bis -12 kJ/mol angegeben [64]. Für phenyl-substituierte Phenoxyradikale wurde ein Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf $2k_t$ beobachtet [67]. Auftragungen von $\log(2k_t)$ gegen den empirischen Dimroth-Reichardt Parameter $E_T(30)$ des Lösungsmittels [68] zeigten eine V-förmige Abhängigkeit.

In dieser Arbeit werden Reaktionen von 2,6-Di-t-butylphenoxy- (R_1) und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxyradikalen (R_2) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Sie sind in Figur 2f dargestellt. Die "Schwanz-Schwanz-Dimerisierung" von Radikal R_1 zum Semichinon D_1 , gefolgt von der Enolisierung zum Di-phenol P_1 , ist irreversibel und wurde von Weiner und Mahoney [69] untersucht. Radikal R_2 dimerisiert in einer "Kopf-Schwanz-Reaktion" reversibel zum Dimeren D_2 , das von Becker isoliert wurde [70]. D_2 reagiert auf einer langsamen Zeitskala zu stabilen Produkten ($t > 100$ s). Die Kinetik beider Radikale wurde nach den wegweisenden Arbeiten von Land und Porter [71] hauptsächlich von Weiner und Mahoney [69, 72] und Khudyakov, Levin, Burshtein, Kuzmin und Mitarbeitern mit optischen oder ESR-spektroskopischen Methoden untersucht. Erstere fanden eine ausgeprägte Abhängigkeit von $2k_t$ vom verwandten Lösungsmittel und vom pH-Wert. Letztere bezeichnen die Reaktionen von R_1 und R_2 in [58-60, 65] als "diffusionsbeschleunigt", d.h. kontrolliert einerseits durch die Diffusion der Radikale zueinander und andererseits durch die sterische Hinderung der t-Butylsubstituenten. Für solche Reaktionen wird für $2k_t$ ein gleicher Wert der Aktivierungsenergie wie für die Diffusion erwartet [60]. Dieselben Autoren messen aber Aktivierungsenergien für $2k_t$, die deutlich kleiner als die der Lösungsmittelviskosität sind. Weiter fanden Griller und Mitarbeiter [73], dass die Termination des 2,4,6-Tri-t-butylbenzylradikals als Spezies mit ähnlichen

sterischen Hinderungen wie P_1 und R_2 diffusionskontrolliert verläuft. Interpretationen mit Einbezug eines Zwischenprodukts werden zwar für beide Radikale gegeben [60, 61, 64, 65], aber für R_2 in [66] ausgeschlossen. Der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf $2k_t$ wurde für R_1 verneint [58, 59, 65] und für R_2 noch nicht untersucht



Figur 21: Reaktionen der 2,6-Di-*t*-butylphenoxy- (oben) und 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenoxyradikale (unten)

In Anbetracht der teilweise widersprüchlichen Literatur ist es das Ziel dieser Untersuchung, die Terminationskonstanten $2k_t$ für R_1 und R_2 in verschiedenen Lösungsmitteln zu messen und die verschiedenen Modelle anhand der Resultate zu diskutieren.

Die Geschwindigkeitskonstanten werden mit kinetischer ESR-Spektroskopie gemessen, wie in Kapiteln 2.-4. beschrieben. Für R_1 konnten die Signal-Zeit-Profile nach einfacher Kinetik 2. Ordnung analysiert werden. Eine Ausnahme bildete das 2-Radikalsystem in 2-Propanol, in welchem R_1 gleichzeitig mit Isopropylolradikalen erzeugt wird. Die reversible Termination von R_2 führt zu einer kinetisch komplexen Situation. Auf die Analyse dieses 2-Teilchen-Systems wurde in Kapitel 4.5. bereits eingegangen.

Die Radikale wurden durch Photolyse von Di-t-butylperoxid und nachfolgender schneller H-Abstraktion der t-Butoxiradikale aus zugesetztem Phenol erzeugt. Alle Lösungen enthielten 1.37 M Peroxid und 0.1-1.0 M Phenol. Die Verweildauern von 2.3-5.7 s in der 0.4 mm dicken Probenzelle führten zu Verarmungen < 5%. Die Konzentrationen der Radikale wurden bei rotierendem Sektor nach der in Kapitel 3.3. beschriebenen Methode gemessen.

6.2. Messergebnisse

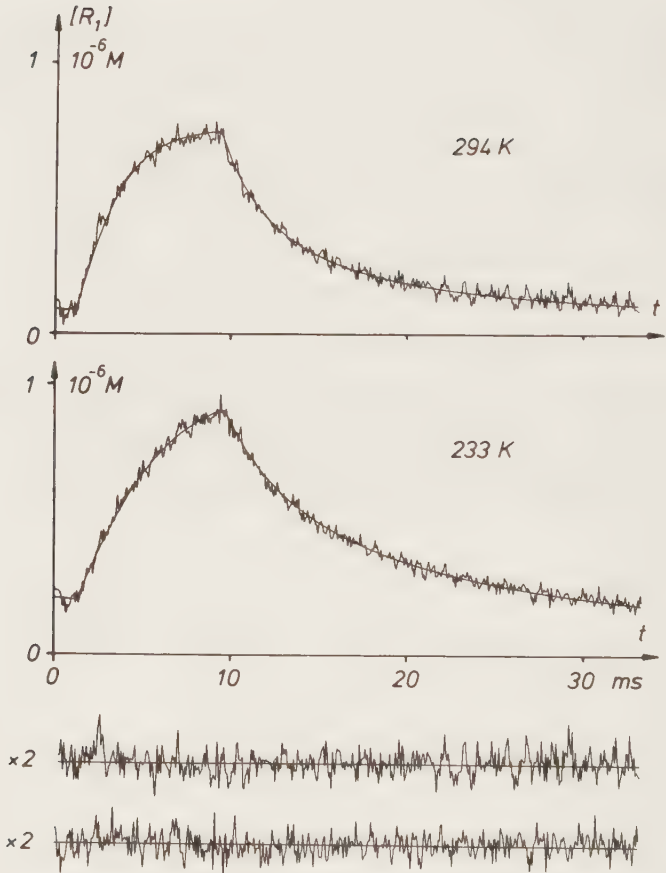
6.2.1. 2,6-Di-t-butylphenoxyl

Kinetische Experimente wurden mit Lösungen von 2,6-Di-t-butylphenol in Acetonitril, 1,2-Butylenoxid, n-Heptan, 3-Methyl-3-pentanol und t-Butylbenzol durchgeführt. Die ESR-Spektren zeigten das erwartete Linienmuster von R_1 . Ohne Phenol oder Peroxid wurden keine Signale beobachtet. Die Signal-Zeit-Profile wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet und erfolgreich nach einer Kinetik 2. Ordnung analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Figur 22 zeigt 2 Profile, die in 1,2-Butylenoxid am oberen und am unteren Ende des Temperaturbereichs aufgenommen wurden. Überlagert sind die angepassten Kurven.

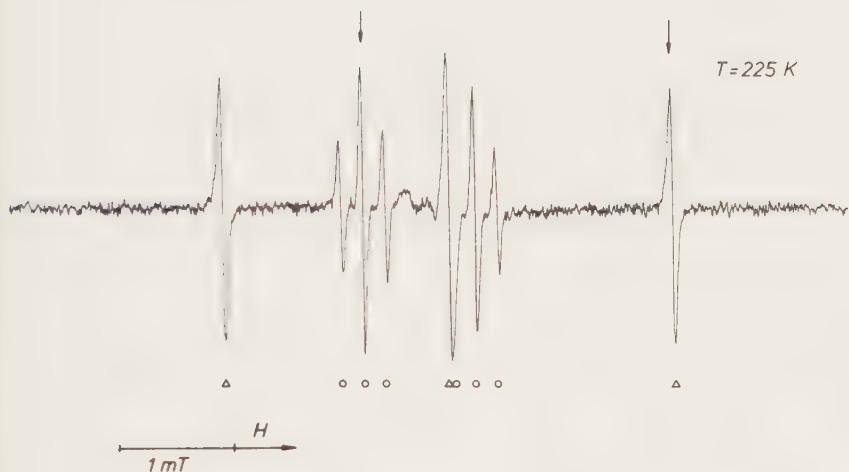
Eine gleiche Reihe von Experimenten wurde in 2-Propanol durchgeführt. Hier konnten im Spektrum zusätzlich die Linien von Isopropylolradikalen identifiziert werden (Figur 23), die Pfeile bezeichnen die in zeitauflösenden Messungen aufgenommenen Linien. Das kinetische Schema ist gegeben durch



mit R_1 , $\text{Ip}\cdot$ und $\text{t-BO}\cdot$ für Phenoxyl-, Isopropylol- und t-Butoxiradikale. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt, Konzentrations-Zeit-Profile mit besten Anpassungen sind in Figur 24 für $T=225\text{ K}$ dargestellt.



Figur 22: Konzentrations-Zeit-Profile des Radikals R_1 in 1,2-Butylenoxid für 2 verschiedene Temperaturen. Die unteren Kurven sind verstärkte Residuen.

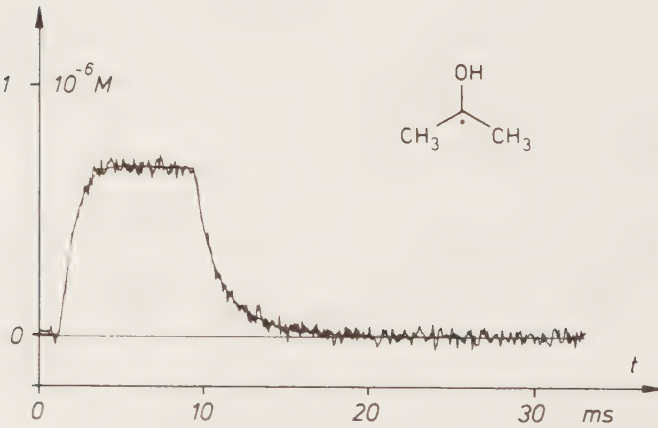
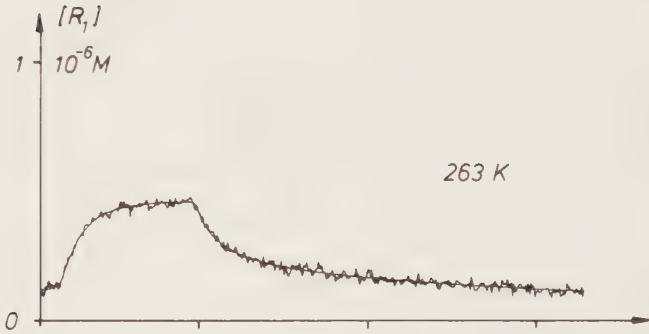


Figur 23: ESR-Spektrum von Phenoxyl- R_1 (○) und Isopropylolradikalen (Δ) während der Photolyse von Di-*t*-butylperoxid und 2,6-Di-*t*-butylphenol in 2-Propanol

Das kinetische Schema (75-79) wurde durch Anfügen der zusätzlichen Reaktionen (80-83) überprüft.



Sie beschreiben H-Abstraktionen der Radikale von den Edukten und Zerfälle pseudo 1. Ordnung. Anpassungen des ausgeweiteten Schemas (75-83) ergaben für die kinetischen Konstanten der Zusatzreaktionen Werte nahe Null. Die Resultate der anderen und X_{best}^2 blieben unverändert, so dass die Reaktionen (80-83) ausgeschlossen werden können.



Figur 24: Konzentrations-Zeit-Profile des Radikals R_1 (oben) und Isopropylolradikale (unten) in 2-Propanol bei $T=225 K$

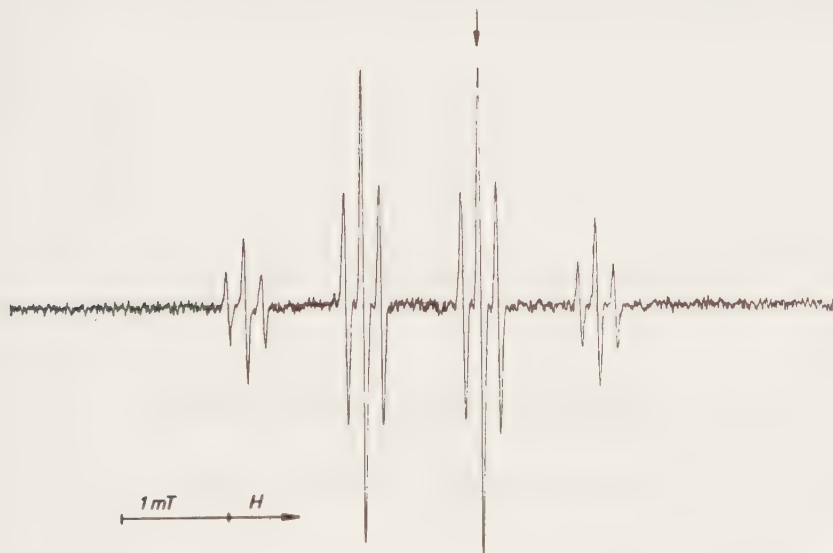
In separaten Experimenten wurde versucht, einen aus der Literatur bekannten Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeitskonstante zu reproduzieren. Weiner und Mahoney [69] photolysierten Biacetyl in einer Lösung von 2,6-Di-t-butylphenol in Benzol und bestimmten $2k_t$ aus den Konzentrationen von R_1 und dem Semidionradikal relativ zu dessen bekannter Selbstterminationskonstante. Eine Zugabe von 6 mM p-Toluolsulfonsäure erhöhte $2k_t$ um einen Faktor 10. Hier wurde Di-t-butylperoxid in Benzol in Gegenwart von 2,6-Di-t-butylphenol und 0, 6, und 26 mM p-Toluolsulfonsäure photolysiert. Die ESR-Spektren für 0 und 6 mM Säure sind identisch und zeigen ausschliesslich das Signal von R_1 (Figur 25a). In beiden Fällen wurde die gleiche kinetische Konstante $2k_t = (2.9 \pm 0.5) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus den Zerfallskurven reiner 2. Ordnung bestimmt. Figur 25b zeigt das Spektrum mit 26 mM zugesetzter Säure. Nebst den Linien von R_1 ist ein Triplet mit gleicher Aufspaltung und gleichem g-Faktor wie für R_1 erkennbar. Es wird dem 2,6-Di-t-butyl-4-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-phenoxyradikal zugeordnet. In Gegenwart von Säure ist die Enolisierung von D_1 zu P_1 so schnell, dass noch in der Messzelle eine merkliche Konzentration an P_1 aufgebaut wird. Das beobachtete 2. Radikal wird aus P_1 durch H-Abstraktion mit t-Butoxiradikalen erzeugt. Folgerichtig wurde sein Signal durch Erhöhen der Durchflussrate vermindert. Die Konzentrations-Zeit-Profile von R_1 zeigen eine, vermutlich durch Nebenreaktionen mit dem zusätzlichen Radikal, leicht gestörte Reaktion 2. Ordnung, aber keine merkliche Änderung im Wert von $2k_t$. Gleiche Beobachtungen wurden in Lösungsmittelgemischen von Di-t-butylperoxid, t-Butanol, Wasser, Phenol und 0-0.1 M HCl gemacht. Diese Resultate stimmen mit denen von Levin und Mitarbeitern [65] überein, die keine Änderung von $2k_t$, wohl aber eine Beschleunigung der Enolisierung $D_1 \rightarrow P_1$ beim Übergang von aprotischen Lösungsmitteln zu Essigsäure feststellten. Vermutlich sind die Resultate von Weiner und Mahoney Artefakte, hervorgerufen durch die starke pH-Abhängigkeit des Spektrums der Semidionradikale [74]. Die Beeinflussung der Linienformen durch den pH-Wert kann die Bestimmung von Radikalkonzentrationen verfälschen, wenn sie nicht vollständig auskorrigiert wird.



Figur 25: ESR-Spektren von Phenoxylradikalen in Benzol bei Zimmertemperatur mit verschiedener Konzentration an p-Toluolsulfonsäure
a : 0-6 mM Säure
b : 26 mM Säure
○ : R_1 , Δ : sekundäres Radikal, siehe Text

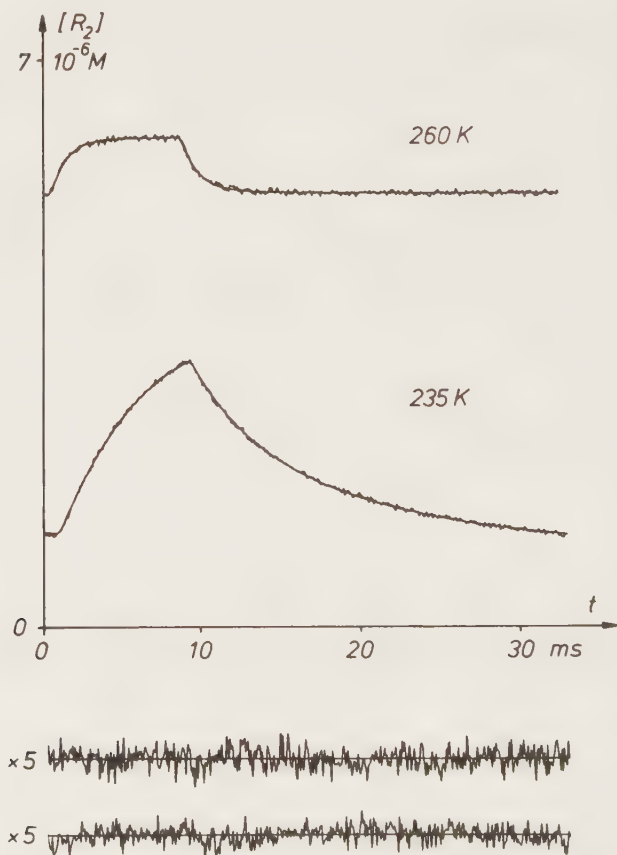
6.2.2 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenoxy

Kinetische Experimente wurden mit Lösungen von 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol in Acetonitril, 1,2-Butylenoxid, *n*-Heptan, 3-Methyl-3-pentanol, *t*-Butylbenzol und Phthalsäure-di-*n*-butylester durchgeführt. Figur 26 zeigt ein Spektrum von R_2 , es stimmt mit Angaben der Literatur überein [75]. Wie für R_1 variieren die Kopplungskonstanten mit den Lösungsmitteln kaum. In Figur 27 sind 2 Konzentrations-Zeit-Profile in *t*-Butylbenzol dargestellt. Ihre Form hängt, im Gegensatz zu den Kurven von R_1 (Figur 22), in markanter Art von der Temperatur ab. Dies wird durch die stark aktivierte Rückreaktion des Dimeren D_2 zu den Radikalen R_2 verursacht. Sie bewirkt bei hohen Temperaturen eine konstante, von Null verschiedene Radikalkonzentration für den grössten Teil der Dunkelperiode, während derer R_2 und D_2 im Gleichgewicht stehen. Bei tiefen Temperaturen ist die Rückreaktion langsam, verglichen zur Verweilzeit, und die Radikale zeigen gewöhnlichen Zerfall 2. Ordnung. Den Kurven sind die nach dem in Kapitel 4.5. geschilderten



Figur 26: ESR-Spektrum von 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenoxyradikalen in 3-Methyl-3-pentanol bei $T=251\text{ K}$. Der Pfeil bezeichnet die bei kinetischen Untersuchungen aufgezeichnete Linie.

Verfahren angepassten überlagert. Die Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Wie für R_1 wurde das System auf mögliche Nebenreaktionen überprüft. Reaktionen pseudo 1. Ordnung von R_2 zu D_2 wie die direkte Disproportionierung von R_2 zu Phenol und Semichinon [66] konnten als kinetisch irrelevant ausgeschlossen werden.



Figur 27: Konzentrations-Zeit-Profile von R_2 in *t*-Butylbenzol bei 2 verschiedenen Temperaturen. Die unteren Kurven sind verstärkte Residuen.

6.2.3. Diffusionskoeffizienten und Viskositäten

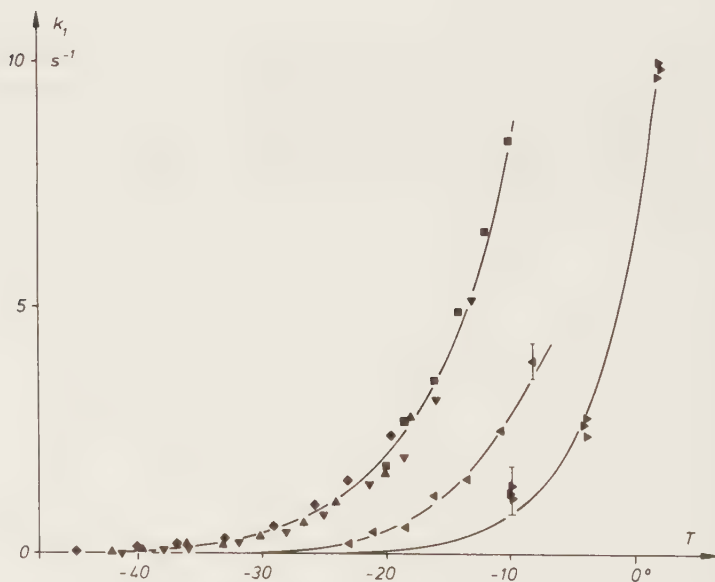
Die Diffusionskoeffizienten von 2,6-Di-t-butylphenol und 2,6,-Di-t-butyl-4-methylphenol als Modellsubstanzen für R_1 und R_2 wurden in gleichen Lösungsmittelgemischen und über denselben Temperaturbereich gemessen, wie in kinetischen Experimenten. Die Resultate sind in den Tabellen 5-7 aufgeführt, kleine Temperaturdifferenzen zwischen Kinetik- und Diffusionsmessungen wurden durch Interpolation eliminiert. Die Viskositäten η aller Lösungsmittelgemische wurden bei Zimmertemperatur gemessen und über den Mikroreibungsfaktor

$$\varphi = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta / kT \quad (84)$$

mit den auf dieselbe Temperatur extrapolierten Diffusionskoeffizienten von 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol verglichen. Der Radius r der Phenole wurde aus geometrischen Modellen und der Dichte von flüssigem 2,6-Di-t-butylphenol auf $r = 4.6 \cdot 10^{-8}$ cm geschätzt. Die Stokes-Einstein-Beziehung gilt für $\varphi = 1.0$. Die Resultate (Tabelle 8) zeigen, dass sie bis auf einen Faktor 2 gut erfüllt ist.

6.3. Diskussion

Die Standardabweichungen der kinetischen Konstanten in den Tabellen 5-7 sind geringer als die Unsicherheit in der Spektrometerkalibrierung, so dass eine Genauigkeit von $\pm 20\%$ für alle Werte gilt. Die Konstanten wurden nach dem Gesetz von Arrhenius analysiert, Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 9 angegeben. Figur 28 stellt die Temperaturabhängigkeit von k_1 und die angepassten Arrheniuskurven dar.

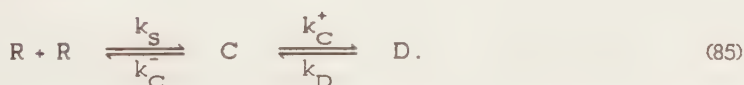


Figur 28: Kinetische Konstanten der Rückreaktion von Dimer D_2 zu freien Radikalen R_2 vs. Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln:
 ■: Acetonitril, ▲: 1,2-Butylenoxid, ◆: n-Heptan, ◄: 3-Methyl-3-pentanol,
 ▼: t-Butylbenzol, ►: Phthalsäure-di-n-butylester

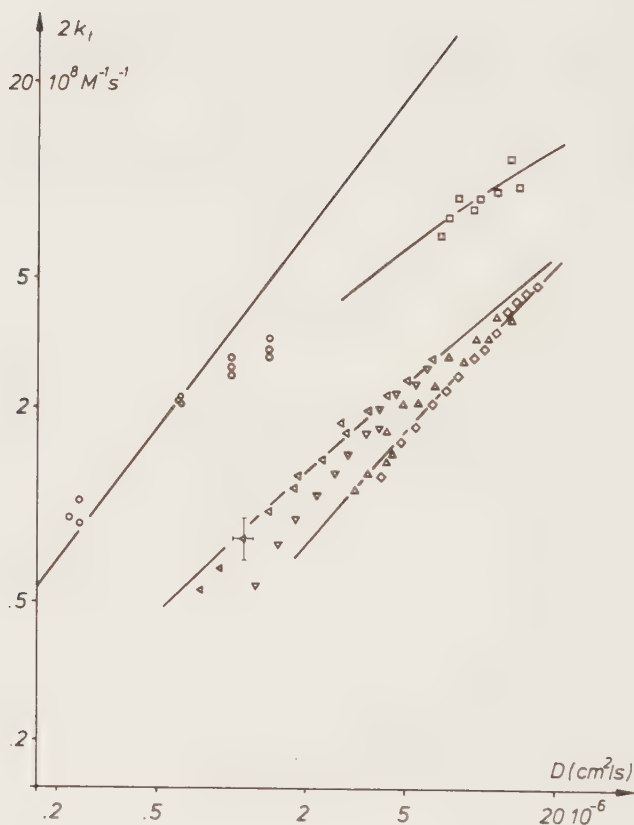
Die Aktivierungsparameter der Selbsttermination des Isopropylolradikals stimmen gut mit den Werten von M. Lehnü überein [8, 10]. Da zur Auswertung nur die Konzentration des Phenoxylradikals benutzt wurde, zeigt die Übereinstimmung, dass Spektrometerkalibrierung und kinetische Analyse genau und vom betrachteten System unabhängig sind. Die kinetischen Konstanten der Reaktionen von R_1 und R_2 stimmen mit Literaturwerten, soweit vergleichbar, bis auf einen Faktor 2 überein [60, 61, 64, 65, 69, 71, 72, 76, 77].

Zum Vergleich der Daten mit den Werten, die für diffusionskontrollierte Terminationen erwartet werden, sind die kinetischen Konstanten der Selbsttermination doppelt logarithmisch gegen den Diffusionskoeffizienten des Ausgangsphenols aufgetragen, für Radikal R_1 in Figur 29 und für Radikal R_2 in Figur 30. Die oben liegenden Geraden mit Steigung 1 markieren die Grenze der Diffusionskontrolle nach von Smoluchowski $2k_s = 0.8\pi \cdot 1000^{-1} \cdot N_L \cdot D \cdot \rho$. Wie in früheren Arbeiten wurde der Reaktionsabstand $\rho = 9.2 \cdot 10^{-8}$ cm durch den geschätzten Radius der Radikale genähert. Alle Werte, ausser den Konstanten für 2-Propanol, liegen tiefer als die Diffusionskontrolle. Für "diffusionsbeschleunigte" Reaktionen wird erwartet, dass die Messpunkte auf Geraden parallel zur Diffusionskontrolle liegen [60]. Dies ist für die meisten Lösungsmittel nicht der Fall. Quantitativ äussert sich dies in den Aktivierungsenergien (Tabelle 9). In einigen Fällen liegt die Aktivierungsenergie von $2k_t$ deutlich unter der des Diffusionskoeffizienten. Solche Abweichungen wurden bisher mit Fehlern in der Stokes-Einstein-Approximation (75) erklärt [60]. Wie Tabelle 8 zeigt, sind diese aber nicht von grossem Ausmass.

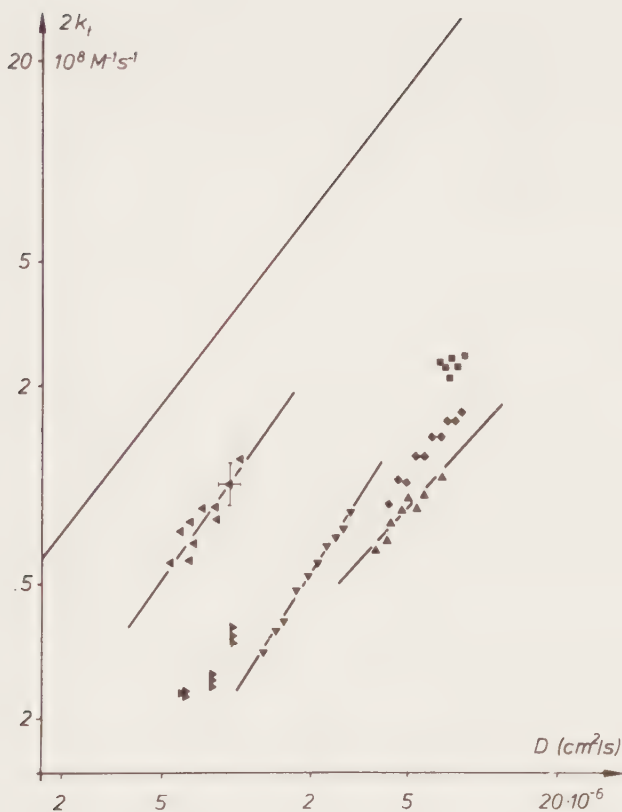
Tiefe Aktivierungsenergien können jedoch im Rahmen von Modellen leicht erklärt werden, die ein kurzlebige Zwischenprodukt in der Reaktion von Radikalen zu Dimeren und zurück postulieren. Das Reaktionsschema ist dann gegeben durch



Die Radikale R reagieren diffusionskontrolliert zu C, das ein radikalische Paar oder ein schwach stabilisierter Komplex sein kann. C zerfällt zu Radikalen und Dimeren mit den Geschwindigkeitskonstanten k_C^- und k_C^+ . Das Modell



Figur 29: Kinetische Konstanten der Selbsttermination von Radikal R_1 gegen den Diffusionskoeffizienten des Ausgangsphenols in verschiedenen Lösungsmitteln: $\square$: Acetonitril, $\circ$: 2-Propanol, $\triangle$: 1,2-Butylenoxid, $\diamond$: n-Heptan, $\triangleleft$: 3-Methyl-3-pentanol, ∇ : t-Butylbenzol



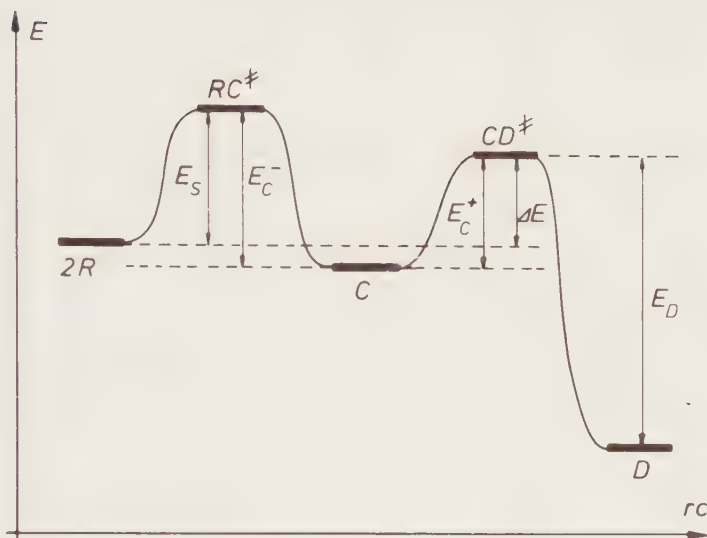
Figur 30: Kinetische Konstanten der Selbsttermination von Radikal R_2 gegen den Diffusionskoeffizienten des Ausgangsphenols in verschiedenen Lösungsmitteln: $\blacksquare$: Acetonitril, $\blacktriangle$: 1,2-Butylenoxid, $\blacklozenge$: n-Heptan, $\blacktriangledown$: 3-Methyl-3-pentanol, $\blacktriangledown$: t-Butylbenzol, $\blacktriangleright$: Phthalsäure-di-n-butylester

wird durch Arbeiten von Nonhebel und Mitarbeitern gestützt, die aufgrund quantenchemischer Rechnungen und von Substituenteneffekten auf die Produktverteilung für die Selbsttermination von Phenoxylradikalen einen sandwichartigen Übergangszustand annehmen, in dem die Phenoxylringe übereinander liegen [78]. Ähnliche Komplexe wurden auch für das isoelektronische Benzylradikal vorgeschlagen [79, 80]. Mit einem stationären Ansatz für C werden die beobachteten kinetischen Konstanten berechnet zu

$$2k_t = \frac{2k_s}{1 + k_C^- / k_C^+} \quad (86)$$

$$k_1 = \frac{k_D}{1 + k_C^+ / k_C^-} \quad (87)$$

Die Linien in den Figuren 29 und 30, sie sind nur für einige ausgewählte Lösungsmittel eingezeichnet, sind Resultate der Anpassungen von (86) an die experimentellen Daten. Dazu wurden die $2k_s$ -Werte aus den Diffusionskoeffizienten der Ausgangsphenole berechnet und k_C^+ und k_C^- durch Arrhenius-Ausdrücke ersetzt. 2 Parameter wurden angepasst, das Verhältnis der Frequenzfaktoren A_C^- / A_C^+ und die Differenz in den Aktivierungsenergien $E_C^- - E_C^+$. Die Daten, in Tabelle 10 zusammengestellt, zeigen, dass A_C^- grösser ist als A_C^+ . Dies stützt das Modell. Die positiven Energiedifferenzen $E_C^- - E_C^+$ für die meisten Lösungsmittel führen zu einem Energieschema wie in Figur 31 dargestellt. Aus den gemessenen Werten für k_1 und k_C^- / k_C^+ der Anpassungen können mit Gleichung (87) die Aktivierungsparameter der wahren Zerfallsrate k_D berechnet werden. Sie sind innerhalb der experimentellen Fehler den Parametern für k_1 gleich, d. h. $k_1 \approx k_D$. Mit Ausnahme der hohen Werte für 3-Methyl-3-pentanol und Phthalsäure-di-n-butylester sind die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien (Tabelle 9, k_1) von der für einen Bindungsbruch erwarteten Grösse [81]. Unter der Annahme, die hohen Werte seien hauptsächlich durch Fehler-Kompensation verursacht, wurden die Anpassungen mit einem blockierten, mittleren Frequenzfaktor $\log(A^{\text{res}}) = 16.4$ aus den Daten der anderen Lösungsmitteln wiederholt. Alle Anpassungen verliefen erfolgreich. Die so ermittelten Aktivierungsenergien E_D^{res} variieren über einen kleinen Bereich von 5%. Die leicht höheren Werte für 3-Methyl-3-pentanol und



Figur 31: Energieschema der Termination freier Radikale R über ein Zwischenprodukt C zum Dimeren D

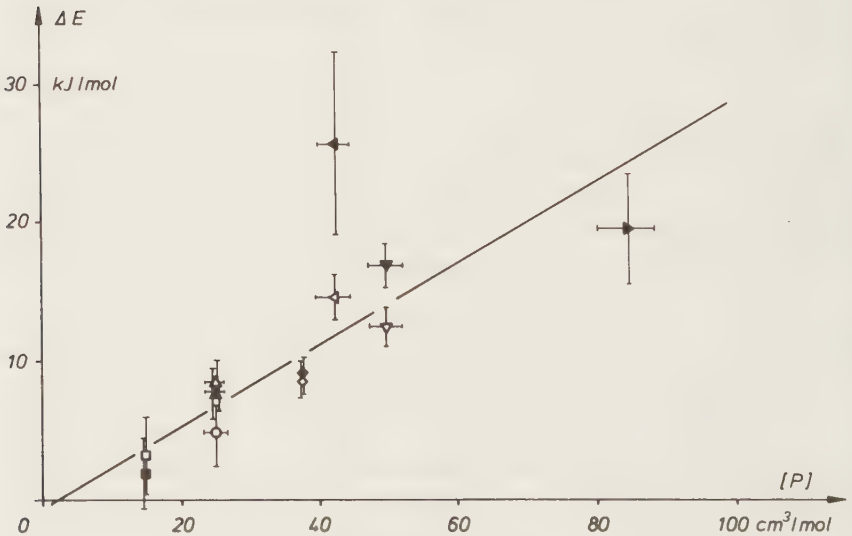
Phthalsäure-di-n-butylester führen zu den deutlich tieferen k_1 für diese Lösungsmittel (Figur 28). In 3-Methyl-3-pentanol wird die Verlangsamung von k_1 teilweise durch die relativ hohe Terminationskonstante (Figur 30) verursacht, dies führt ebenfalls zu tieferen k_1 -Werten (86, 87).

Der Energieunterschied ΔE zwischen freien Radikalen und Übergangszustand $CD^\ddagger$ ist bestimmt durch $\Delta E = E_S + E_C^+ - E_C^-$ (Figur 31). Die ΔE -Werte variieren für beide Radikale in ähnlicher Weise mit den Lösungsmitteln. Tatsächlich korreliert ΔE mit der molaren Polarisation $[P]$ der Lösungsmittel (Tabelle 10), einem Lösungsmittelparameter, der zur Beschreibung einiger nicht ionischer organischer Reaktionen verwandt wird [68]. Für ein Lösungsmittel ist $[P]$ proportional zur Polarisierbarkeit α der Lösungsmittelmoleküle, $[P] = 4/3 \cdot \pi \cdot N_L \cdot \alpha$ [82]. Sie setzt sich aus der elektronischen und der atomaren Polarisation zusammen, gegeben durch die elektronischen und atomaren Freiheitsgrade der Moleküle.

Sie kann näherungsweise berechnet werden mit

$$[P] = (1 + f_A) \cdot \frac{1}{1.05} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (88)$$

aus dem Brechungsindex n_D , dem Molekulargewicht M und der Dichte ρ des Lösungsmittels [82]. Der Anteil der atomaren Polarisation ist bestimmt durch $0.06 \leq f_A \leq 0.36$, er muss aus den atomaren Freiheitsgraden des betrachteten Moleküls in Lösung abgeschätzt werden, da eine direkte Messung nicht möglich ist. Der Faktor 1.05 korrigiert den Fehler, der durch Verwendung von n_D an Stelle von n_∞ , den Brechungsindizes bei der Na-D-Linie und bei unendlich hoher Frequenz, entsteht. Für Lösungsmittelgemische gilt näherungsweise $[P] = \sum x_i \cdot [P]_i$. Die Berechnung der Polarisationen ist in Tabelle 11 ausgeführt. Die Auftragung von ΔE gegen $[P]$ zeigt einen linearen Zusammenhang mit positiver Steigung und Achsenabschnitt nahe bei Null (Figur 32). Die vertikalen Fehlerbalken bezeichnen Standardabweichungen, die horizontalen stehen für die Unsicherheit der geschätzten f_A -Werte.



Figur 32: Stabilisierungsenergie der Radikale R_1 und R_2 in Abhängigkeit der molaren Polarisation des Lösungsmittels. Die Symbole sind in den Figuren 28 und 29 erläutert.

Die positive Steigung weist auf eine Stabilisierung der Radikale R_1 , R_2 in Lösungsmitteln hoher Polarisierung hin, die grösser ist als die Stabilisierung des Übergangszustandes $CD^\ddagger$. Sie wird bewirkt durch dipol-induzierte Wechselwirkungen zwischen den Radikalen mit Dipolmoment μ und den Lösungsmittelmolekülen mit Polarisierung $[P]$ und Abstand r [68]:

$$E = \frac{3}{2} \cdot \frac{\mu^2 \cdot [P]}{\pi \cdot N_L \cdot r^6} \quad (89)$$

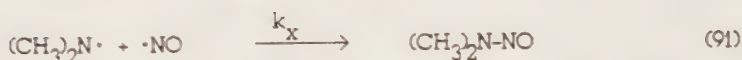
Die Dipolmomente der Radikale R_1 und R_2 können aus dem Dipolmoment des ähnlichen 4-Hydroxyphenoxylradikals [83] zu $\mu \approx 4 \text{ D}$ abgeschätzt werden. Das Dipolmoment des Übergangszustandes $CD^\ddagger$ liegt sicherlich tiefer, da aufgrund der Arbeiten von Nonhebel und Mitarbeitern [78] ein 1,4'-Komplex für $CD^\ddagger$ anzunehmen ist, in dem die sterische Hinderung durch die *t*-Butylgruppen klein ist und sich die antiparallelen Dipolmomente der Radikale teilweise aufheben. Die Abweichungen der beobachteten Konstanten der Selbsttermination von der Diffusionskontrolle können also auf eine spezielle Stabilisierung der freien Radikale in polarisierbaren Lösungsmitteln zurückgeführt werden.

London- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind nebst diesen dipol-induzierten ebenfalls an der gesamten Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel beteiligt [84]. Der Dipol-Dipol-Anteil wird häufig als massgebend betrachtet. Wie jedoch überzeugend gezeigt werden konnte [85], gilt dies nur für kleine Moleküle. Für die grossen Radikale R_1 und R_2 ist er gering, da die sperrigen *t*-Butylgruppen die Dipole von Radikal und Lösungsmittel trennen. Dipol-induzierte Wechselwirkungen werden im Gegensatz dazu auch über die nicht polaren Teile von Molekülen übertragen.

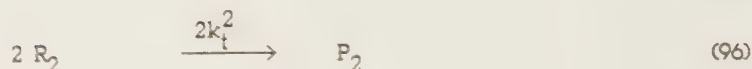
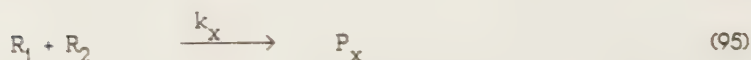
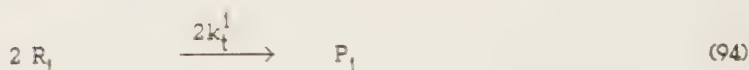
7. UNTERSUCHUNGEN ZUR SELEKTIVITÄT

7.1. Reaktionssysteme

Reaktionssysteme mit 2 oder mehr transienten, freien Radikalen zeigen gelegentlich unerwartet hohe Selektivität in der Produktbildung, obwohl nur Terminationsreaktionen vorkommen. Wird beispielsweise gasförmiges Dimethylnitrosamin in einer inerten Atmosphäre photolysiert (90), werden Radikale mit Quantenausbeute 1 erzeugt [86]. Die einzige Reaktion, die zu Produkten führt, scheint die Kreuztermination (91) zu sein,



denn Dimethylnitrosamin zeigt eine hohe Photostabilität unter inerten Bedingungen. Erstaunlicherweise findet die Selbsttermination von $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\bullet$, die in Lösung diffusionskontrolliert verläuft, nicht statt. Wie kürzlich gezeigt wurde [87], können solche Effekte durch starke Unterschiede der kinetischen Terminationskonstanten eines Reaktionssystems erklärt werden. Tatsächlich führt in diesem Fall die Persistenz des $\text{NO}^\bullet$ Radikals nach kurzer Anlaufzeit, in der ein Überschuss an $\text{NO}^\bullet$ aufgebaut wird, zur Selektivität: Nun entstehende $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\bullet$ Radikale werden von $\text{NO}^\bullet$ sofort abgefangen, ihre Selbsttermination kann, trotz hoher kinetischer Konstante, mit diesem Prozess nicht konkurrieren. Betrachtet sei ein 2-Radikalsystem:



Die kinetischen Gleichungen werden in reduzierter Form in Zeiteinheiten $\tau = (2k_t^1 \cdot I_1)^{-1/2}$ und in Konzentrationseinheiten $[R_1]_r = (I_1/2k_t^1)^{1/2}$ mit $x = [R_1]/[R_1]_r$, $y = [R_2]/[R_1]_r$, $\alpha = k_x/2k_t^1$, $\beta = 2k_t^2/2k_t^1$ und $r = I_2/I_1$ geschrieben als

$$\dot{x} = 1 - \alpha \cdot x \cdot y - x^2 \quad (97)$$

$$\dot{y} = r - \alpha \cdot x \cdot y - \beta \cdot y^2 \quad (98)$$

R_2 sei die persistentere Spezies, so dass $\beta < 1$ ist. Die Selektivität der Produktbildung von P_x ist $q_x = [P_x]/([P_1] + [P_2])$. Für Stationarität können die Gleichungen (97-98) gelöst werden. Die Lösungen x_s , y_s zeigen eine markante Abhängigkeit von der relativen Erzeugungsrate r . 2 Spezialfälle seien diskutiert:

a) $\beta = 0$, $\alpha > 0$

Das Gebiet $0 < r < 1$ mit

$$x_s = (1 - r)^{1/2} \quad (99)$$

$$y_s = r / (\alpha \cdot (1 - r)^{1/2}) \quad (100)$$

und $q_x = 2 \cdot r / (1 - r)$ ist durch den kritischen Punkt $r = 1$ deutlich vom Gebiet $r \geq 1$ mit $x_s \rightarrow \infty$, $y_s \rightarrow \infty$ und $q_x \rightarrow \infty$ abgetrennt.

Am Beispiel von $R_1 = t$ -Butyl und $R_2 = 2,4,6$ -Tri- t -butylphenoxy wird dieses Verhalten untersucht. Die Radikale werden in Lösung simultan durch Photolyse von Di- t -butylketon und Di- t -butylperoxid mit H-Abstraktion von 2,4,6-Tri- t -butylphenol erzeugt.

b) $\beta < 1$, $\alpha > \beta^{1/2}$

Das Verhältnis der Konzentrationen

$$\frac{y_s}{x_s} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\alpha}{\beta} \cdot (r - 1) \right) + \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{\alpha^2}{\beta^2} \cdot (r - 1)^2 + 4 \cdot \frac{r}{\beta} \right\}^{1/2} \quad (101)$$

zeigt bei $r = 1$ einen stufenförmigen Übergang zwischen den Funktionen

$$\frac{y_s}{x_s} = \frac{r}{\alpha} \quad \text{für } \beta = \alpha^2, \text{ keine Selektivität,} \quad (102)$$

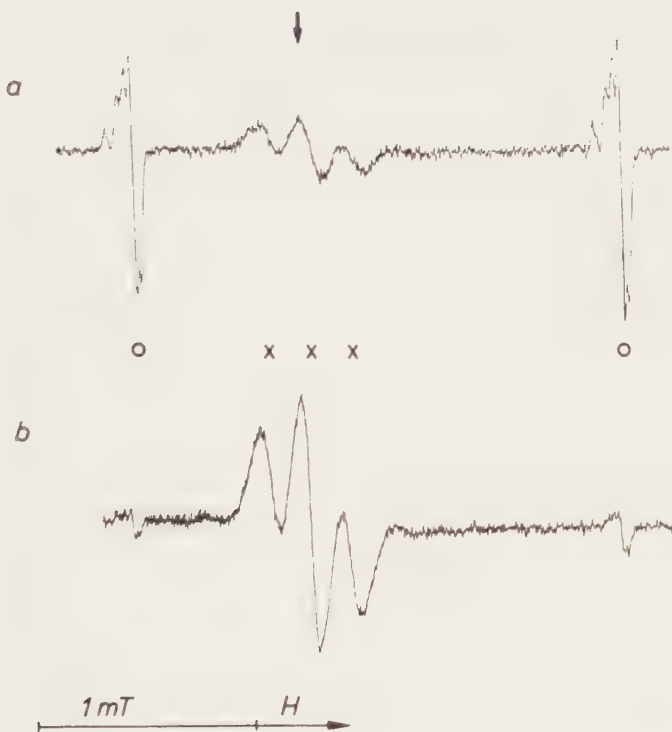
$$\frac{y_s}{x_s} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot r \quad \text{Asymptote für } r \rightarrow \infty. \quad (103)$$

Dieser Fall wird für R_1 = Ethylol und R_2 = 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy betrachtet. Die Radikale werden durch Photolyse von Di-t-butylperoxid durch H-Abstraktion von Ethanol und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol erzeugt. Die Rückreaktion des Terminationsproduktes von R_2 (s. letztes Kapitel) wird durch tiefe Temperatur ($T = 243\text{ K}$) und hohe Durchflussrate vermieden.

7.2. Messergebnisse und Diskussion

a) $\beta = 0$, $\alpha > 0$

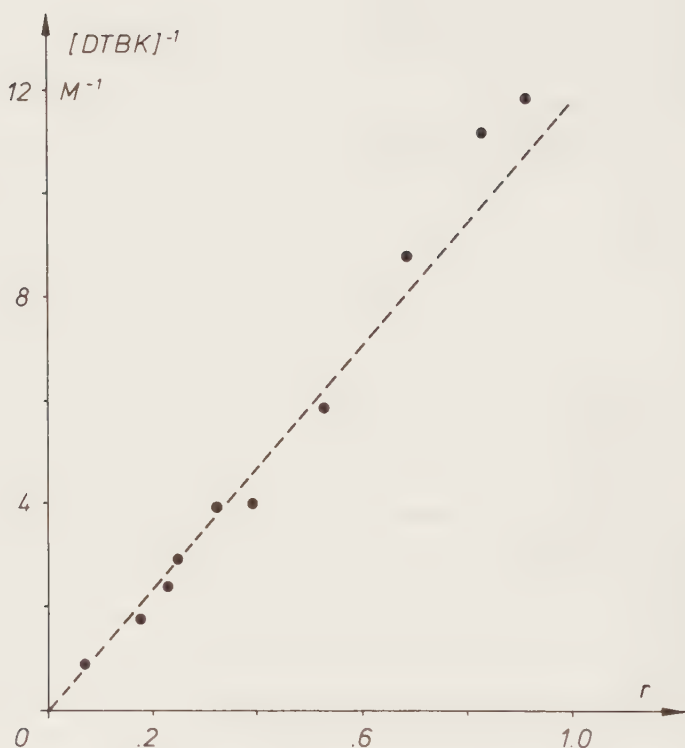
Lösungen von 1.37 M Di-t-butylperoxid, 0.76 mM 2,4,6-Tri-t-butylphenol und variabler Di-t-butylketonkonzentration [DTBK] in n-Heptan wurden unter Lichtausschluss entgast, um den Aufbau an stabilem R_2 zu vermeiden und im Probenraum des ESR-Spektrometers bei Zimmertemperatur bestrahlt. Figur 33 zeigt den Einfluss von [DTBK] auf die stationären Konzentrationen der Radikale. Eine Variation von [DTBK] um einen Faktor 6 führt zu deutlichen Intensitätsunterschieden im Spektrum. Die Konzentrationen der Radikale wurden bei stationärer Bestrahlung gemessen. In zeitauflösenden Experimenten wurden die Signal-Zeit-Profile beider Radikale aufgezeichnet und nach (42-45) analysiert. Die Kurven sind für $[\text{DTBK}]^{-1} = 1.78\text{ M}^{-1}$ in Figur 13 dargestellt. Die Resultate der kinetischen Messungen, r und α , sowie das Verhältnis der gemessenen stationären Konzentrationen $[R_2^{\infty}]/[R_1^{\infty}]$ sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Wie erwartet ist r proportional zu $[\text{DTBK}]^{-1}$ (Figur 34). α ist für alle Konzentrationen etwa gleich mit einem Mittelwert von $\alpha_m = 0.25 \pm 0.01$. Für diffusionskontrollierte Kreuztermination wird nach von Smoluchowski (74) und dem Kreuzterminationsansatz (73) $\alpha = (\rho^2 \cdot D^2 / \rho^1 \cdot D^1)^{1/2} = 0.85$ für $\rho^2 \approx 9.2 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ und $D^2 = 1.6 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Kapitel 6.2.3.), $\rho^1 \approx 5.6 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ und $D^1 = 3.7 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [7] erwartet. Die Abweichung um einen Faktor 3 deutet auf eine beschränkte Reaktivität des persistenten 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikals. Das Verhältnis der stationären Konzentrationen nimmt mit r stark zu. Die aus r und α berechneten Verhältnisse y_s/x_s stimmen mit den gemessenen $[R_2^{\infty}]/[R_1^{\infty}]$ innerhalb der experimentellen Fehler überein. Die Auftragung der x_s - und y_s -Werte gegen r zeigt den erwarteten Abfall und Anstieg der Konzentrationen mit zunehmendem r (Figur 35). Der Grund ist leicht einzusehen. Für $r > 1$ werden mehr persistente Phenoxy- als transiente t-Butylradikale er-



Figur 33: Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum während der Photolyse von Di-t-butylketon (DTBK) und 1.37 M Di-t-butylperoxid in 0.76 M 2,4,6-Tri-t-butylphenol in n-Heptan
 o: t-Butyl-, x: 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikale
 a: $[\text{DTBK}]^{-1} = 1.78 \text{ M}^{-1}$, b: $[\text{DTBK}]^{-1} = 11.1 \text{ M}^{-1}$

zeugt und können von diesen nicht mehr vollständig abgefangen werden. Ein stationärer Zustand existiert somit nicht, y strebt gegen ∞ , x gegen 0 zu. Die Kurven in Figur 35 wurden nach (99-100) mit $\alpha = \alpha_m$ berechnet.

Zur Produktanalyse wurden 2 Lösungen von 1.37 M Di-t-butylperoxid, 76 mM 2,4,6-Tri-t-butylphenol und $[\text{DTBK}]^{-1} = 5.66 \text{ M}^{-1}$ (Lösung 1, $r = 0.5$) und $[\text{DTBK}]^{-1} = 14.1 \text{ M}^{-1}$ (Lösung 2, $r = 1.25$) in Oktan bei Zimmertemperatur bestrahlt.



Figur 34: Zusammenhang zwischen der reziproken Konzentration an Di-t-butylketon $[DTBK]^{-1}$ und der relativen Erzeugungsrate r

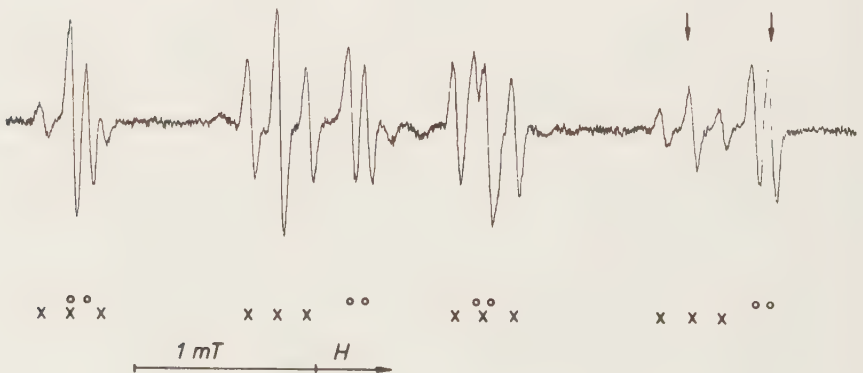
Die Produkte Isobutan, Isobuten und Hexamethylethan konnten nebst einigen nicht identifizierbaren, höher molekularen mit GC nachgewiesen werden. Ihre Ausbeuten betrugen 3.0, 5.8, 0.5 und 8.4 mM (Lösung 1) sowie 0.0, 3.17, 0.0, und 8.6 mM (Lösung 2). Die Resultate zeigen, dass für $r > 1$ die Selbsttermination der t-Butylradikale nicht mehr stattfindet (kein Isobutan oder Hexamethylethan), d.h. die Reaktion verläuft im Gegensatz zur Reaktion bei $r < 1$ völlig selektiv. Das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination von 6.5 stimmt mit der Literatur (5.4 in reinem Okтан) überein [7]. Der Überschuss an Isobutan deutet auf eine Disproportionierungsreaktion von t-Butyl- und 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikalen hin.



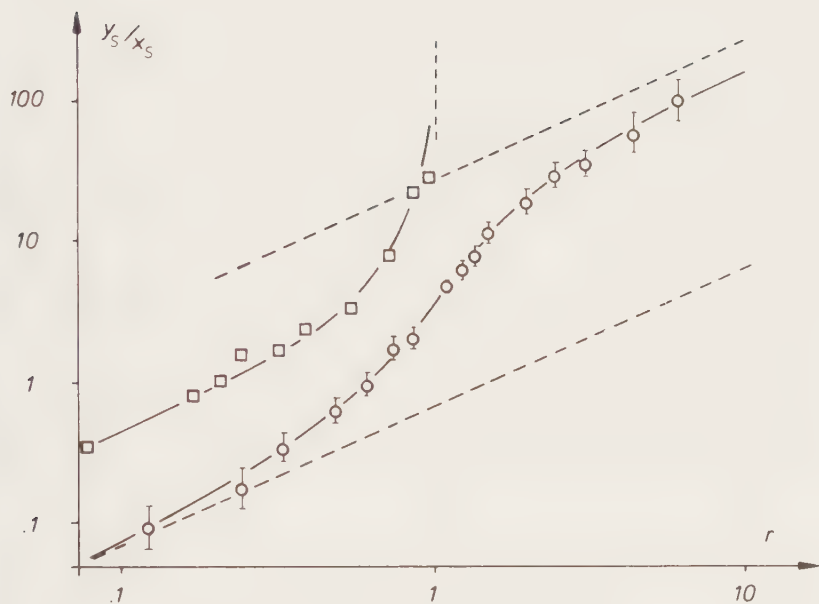
Figur 35: Reduzierte stationäre Konzentrationen von t-Butyl- (x_s) und 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikalen (y_s) vs. relative Erzeugungsrate r

b) $\beta < 1$, $\alpha > \beta^{1/2}$

Lösungen von 2 M Di-t-butylperoxid, 6.5 M Ethanol und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol in 1,2-Butylenoxid wurden bei $T=243\text{ K}$ bestrahlt. Das Spektrum in Figur 36 zeigt die Linien von 1-Ethylol- (R_1) und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxyradikalen (R_2). Die Verhältnisse der stationären Konzentrationen $[R_2^\infty]/[R_1^\infty] = y_s/x_s$ für verschiedene Phenolkonzentrationen $[DTBPh] = K \cdot r$ sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die unbekannte Proportionalitätskonstante K wurde zusammen mit α und β in einer Anpassung der Stufenfunktion (101) an die Daten bestimmt. Wie Figur 37 zeigt, können die Verhältnisse der stationären Konzentrationen gut durch (101) beschrieben werden. Dargestellt sind die Verhältnisse als Funktion von r , das nach der Anpassung aus $[DTBK]$ berechnet wurde. Die gestrichelten Geraden sind durch (102-103) gegeben. Die Fehlerbalken entsprechen der geschätzten Ungenauigkeit durch die Fehler in den Konzentrationsbestimmungen. Zum Vergleich sind die Daten des Systems a) ebenfalls aufgetragen, es kann als Spezialfall von b) mit unendlich hoher Stufe betrachtet werden. Die Parameter $\alpha=1.4$, $\beta=0.1$ wurden durch eine zeitauflösende Messung stichprobenartig untersucht. Die in Figur 36 mit Pfeilen bezeichneten Linien wurden zur kinetischen Analyse verwendet, die Auswertung nach Reaktionsschema (92-96) ergab $\alpha=1.2$, $\beta=0.2$.



Figur 36: Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum während der Photolyse von Di-t-butylperoxid in 55.0 mM 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol in Ethanol.
o: 1-Ethylol- , x: 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxyradikale



Figur 37: Verhältnis der stationären Konzentrationen y_s/x_s vs. relative Erzeugungsrate r .

o: 1-Ethylol- (x_s) und 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenoxyradikale (y_s)
 □: *t*-Butyl- (x_s) und 2,4,6-Tri-*t*-butylphenoxyradikale (y_s)

Die Untersuchungen der beiden Fälle a) und b) bestätigen selektives Verhalten für reelle Systeme, wie es vorausberechnet wurde. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Radikalkonzentrationen und der Produkteverteilung kann einerseits, wie eingangs erwähnt, zur Erklärung bisher nicht verstandener Reaktionsmechanismen beitragen und mag andererseits, durch Ausnützen der Effekte, zur selektiven Synthese radikalischer Kreuzprodukte dienen.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Thema dieser Arbeit ist die kinetische Analyse komplexer Radikalreaktionen in Lösung durch gleichzeitige Bestimmung der kinetischen Konstanten aller beteiligten Elementarreaktionen. Nach einer allgemeinen Einführung in die Methode der kinetischen ESR-Spektroskopie wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Auf Erweiterungen und Verbesserungen der Apparatur, insbesondere auf die Erfassung und Behandlung des Halbschattenfehlers, wird detailliert eingegangen. Das Kapitel Datenanalyse bildet den methodischen Schwerpunkt der Arbeit. Ausgehend von bekannten numerischen Verfahren der Integration und der nicht linearen Regression wird ein Algorithmus zur Auswertung aufgenommener Signal-Zeit-Profile entwickelt. Die genaue Betrachtung der experimentellen Gegebenheiten zeigt, dass nicht nur wie bisher kinetische Konstanten, sondern auch den Messungen schwer zugängliche Konzentrationsverhältnisse und geometrische Größen, die den zeitlichen Verlauf der Lichtintensität beschreiben, durch Anpassung leicht und mit kleinen Fehlern bestimmt werden können. Weiter wird die Analyse von Systemen ermöglicht, deren verschiedene Reaktionspartner nicht alle detektiert werden können, und die Ermittlung der Standardabweichungen angepasster kinetischer Konstanten wird eingeführt. Der Algorithmus ist als Computerprogramm realisiert, dessen Struktur beschrieben wird. Seine Möglichkeiten werden an einem konkreten Beispiel eines 2-Radikalsystems aufgezeigt. Besondere Aufmerksamkeit wird der reversiblen Selbsttermination von Radikalen gewidmet. Die Rückreaktion des Terminationsprodukts führt zu stark inhomogenen Konzentrationen in der Probenzelle. Dies widerspricht der für kinetische Analysen geforderten Homogenität des Systems. Das Problem wird durch Verwendung mittlerer Konzentrationen in der Auswertung gelöst. Die Gültigkeit dieser Näherung wird anhand einer Simulation der realen Situation unter Berücksichtigung des Reaktionsschemas, der Proben- und der Spektrometergeometrie überprüft.

3 Reaktionssysteme werden kinetisch untersucht:

Die kinetische Konstante der Decarboxylierung von t-Butoxycarbonyl- zu t-Butylradikalen und CO_2 in n-Heptan wird für verschiedene Temperaturen bestimmt, zusammen mit der Erzeugungsrate und den Terminationskonstanten der beiden Radikale sowie dem Verhältnis ihrer stationären Konzentrationen. Die Werte der Arrhenius-Parameter, $\log A(\text{s}^{-1}) = 13.8 \pm 0.2$ und $E_a = (49.0 \pm 1.2) \text{ kJ/mol}$, stimmen mit den Erwartungen für eine Reaktion dieser Art überein.

Die Selbsttermination von 2,6-Di-t-butyl-4-R-phenoxyradikalen wird für $R = -\text{H}$ und $-\text{CH}_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Temperatur untersucht. Dazu werden die kinetischen Konstanten der Radikale und die Diffusionskoeffizienten der ihnen verwandten Phenole gemessen. Der Vergleich zeigt, dass die Radikale in den meisten Lösungsmitteln langsamer reagieren, als für diffusionskontrollierte Reaktionen erwartet. Die Abweichungen betragen bis zu 2 Größenordnungen. Sie sind ähnlich aus der Literatur bekannt und werden häufig mit beschränkter Reaktivität der Radikale erklärt, verursacht durch sterische Hinderungen der sperrigen t-Butylgruppen. Die Resultate dieser Arbeit zeigen aber, dass die Aktivierungsenergien der Termination teilweise stark von den Werten der Diffusionskontrolle abweichen und damit dieser Interpretation widersprechen. Ein Modell wird aufgegriffen, das die Termination der Radikale als mehrstufigen Prozess über ein kurzlebiges Zwischenprodukt zu den Produkten beschreibt. Die Abweichungen können im Rahmen dieses Modells erstmals auf physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels zurückgeführt werden: Die Termination der freien Radikale wird durch stabilisierende Wechselwirkung ihres Dipolmoments mit Lösungsmittelmolekülen hoher Polarisierbarkeit verlangsamt.

In Systemen mit 2 verschiedenen Radikalen kann eine deutlich langsamere Selbsttermination des einen sowohl die Verteilung der Reaktionsprodukte, wie auch die stationären Konzentrationen in vorerst unerwarteter Weise beeinflussen. Die Effekte hängen stark vom Verhältnis der Erzeugungsraten der Radikale ab. Sie werden für 2 Systeme mit t-Butyl- und 2,4,6-Tri-t-butylphenoxyradikalen sowie 1-Ethylol- und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxyradikalen untersucht und stimmen mit den vorausberechneten überein.

9. TABELLEN

Tabelle 1: Resultate verschiedener Auswertungen eines Experiments

Auswertung	1	2	3
Anzahl Profile	2	1	1
Anschlussbedingung	-	nein	ja
Figur	13a+b	13a+c	13a+d
$A(1)=I^0$ (10^3 Ms^{-1})	4.46	4.52	4.64
$A(2)=2k_t^1$ ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	8.03	8.39	8.25
$A(3)=\alpha$	0.252	0.117	0.285
$A(4)=r$	0.159	0.130	0.150
X_{red}^2	1.28	0.86	0.77
$\sigma^+(\alpha)$	1.2%	70%	118%
$\sigma^-(\alpha)$	1.2%	- *)	16%

*) Anpassungen konvergieren nicht

Tabelle 2: Test des Auswerteverfahrens für inhomogene Systeme durch Simulation. S ist die Anzahl Schichten.

	S	$I^0[10^{-3} \text{ Ms}^{-1}]$	$2k_t[10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$k_1[\text{s}^{-1}]$	X_{red}^2	T[K]
Vorgabe:	-	0.60	0.70	1.4	-	252
Resultate:	2	0.56	0.66	1.23	1.07	
	4	0.56	0.64	1.36	1.08	
	8	0.55	0.62	1.48	1.08	
	12	0.55	0.60	1.56	1.08	
Vorgabe:	-	0.6	0.88	5.1	-	260
Resultate:	12	0.52	0.68	5.26	1.07	

Tabelle 3: Kinetische Konstanten der Selbst- und Kreuztermination ($2k_t^1$, $2k_t^2$, k_X^2 , k_X^1) von t-Butoxycarbonyl- (R_1) und t-Butylradikalen (R_2), der Decarboxylierung von R_1 (k_1) sowie Erzeugungsrate I^0 in n-Heptan^{a)}.

$T[K]$	$[R_1^\infty]/[R_2^\infty]^{b)}$	$I^0 [10^{-4} M \cdot s^{-1}]$	$k_1 [s^{-1}]$	$2k_t^1 [10^9 M^{-1} s^{-1}]$	$k_X [10^9 M^{-1} s^{-1}]$	$2k_t^2 [10^9 M^{-1} s^{-1}]$
225	0.80(1)	5.0(13)	270(25)	1.5(3)	1.5(3)	1.9(4)
229	0.67(2)	5.5(15)	420(40)	1.6(4)	1.5(3)	1.9(4)
233	0.57(1)	5.1(13)	620(60)	2.1(5)	1.8(4)	2.2(5)
237	0.49(1)	5.5(15)	850(80)	1.9(5)	1.6(4)	2.1(4)
240	0.36(1)	4.4(12)	1340(130)	3.6(12)	1.9(5)	2.7(6)
242	0.35(1)	4.9(13)	1480(140)	3.0(11)	1.9(5)	2.5(5)
245	0.26(1)	4.3(11)	2180(210)	3.3(21)	2.3(6)	2.8(6)
249	0.22(1)	5.0(13)	2740(280)	6.4(36)	2.0(6)	2.6(6)
253	0.14(1)	3.8(10)	5170(500)	5.6(110)	2.8(9)	3.4(7)
225 ^{c)}	0.80(1)	5.1(13)	270(25)	1.4	1.6(3)	1.9(4)
229 ^{c)}	0.68(2)	5.6(15)	420(40)	1.4	1.6(3)	1.8(4)
233 ^{c)}	0.58(1)	5.1(13)	620(50)	1.7	1.9(4)	2.1(5)
237 ^{c)}	0.49(1)	5.7(15)	910(80)	1.5	1.8(3)	2.2(5)
240 ^{c)}	0.37(1)	4.5(12)	1400(120)	1.9	2.2(5)	2.6(6)
242 ^{c)}	0.35(1)	5.0(13)	1540(130)	1.9	2.2(5)	2.5(5)
245 ^{c)}	0.26(1)	4.3(11)	2240(190)	2.2	2.5(6)	2.8(6)
249 ^{c)}	0.22(1)	5.0(13)	2950(500)	2.0	2.2(6)	2.5(5)
253 ^{c)}	0.14(1)	3.7(10)	5030(400)	2.6	3.0(10)	3.4(7)

Legende zu Tabelle 3: a) Die Daten sind Mittelwerte aus 3 unabhängigen Messungen. Fehler sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Sie setzen sich aus statistischen und Messfehlern der Radikalkonzentration zusammen.

b) Verhältnis der Konzentrationen bei stationärer Bestrahlung

c) Daten aus Anpassungen mit Restriktion durch den Kreuzterminationsansatz $2k_t^1 = (k_x)^2 / 2k_t^2$

Tabelle 4: Arrhenius Parameter der kinetischen Konstanten. Fehler sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

	E_a (kJ/mol)	$\log A^a)$	$k^b) (300\text{ K})$
k_t	49.0 (12)	13.8 (2)	$1.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$2k_t^2$	8.8 (17)	11.3 (4)	$5.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_x	8.1 (12)	11.1 (3)	$4.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$2k_t^1$ c)	7.3	10.8	$3.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

a) In Einheiten von k

b) Aus den Arrhenius-Parametern

c) Mit dem Kreuzterminationsansatz aus k_x und $2k_t^2$ berechnet

Tabelle 5: Diffusionskoeffizienten D [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] von 2,6-Di-*t*-butylphenol und kinetische Konstanten der Selbsttermination $2k_t$ [$10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$] von Phenoxyradikal R_1 in verschiedenen Lösungsmitteln

T[K]	D	$2k_t$	T[K]	D	$2k_t$	T[K]	D	$2k_t$
Acetonitril			n-Heptan			3-Methyl-3-pentanol		
251	6.8	6.9	222	3.9	1.3	290	2.9	1.8
255	7.4	7.7	229	4.7	1.6	296	3.6	2.0
262	8.4	9.0	236	5.4	1.8	302	4.3	2.3
269	9.4	8.3	242	6.3	2.1	302	4.3	2.2
273	10.1	8.6	249	7.1	2.3	309	5.3	2.5
282	11.6	9.3	254	7.9	2.6	315	6.4	2.8
289	12.8	11.5	261	9.0	2.9	t-Butylbenzol		
295	14.0	9.6	268	10.1	3.1	230	1.3	.58
1,2-Butylenoxid			273	11.1	3.5	236	1.5	.79
233	4.1	1.4	280	12.4	4.1	242	1.8	.93
235	4.3	1.5	287	13.8	4.3	249	2.2	1.1
222	3.2	1.1	293	15.0	4.6	255	2.6	1.3
226	3.5	1.3	300	16.6	4.6	261	3.0	1.5
233	4.1	1.7	301	16.7	4.8	267	3.5	1.7
240	4.8	2.1	3-Methyl-3-pentanol			273	4.0	1.9
247	5.6	2.1	255	.76	.59	273	4.0	2.0
253	6.4	2.4	259	.90	.67	280	4.6	2.3
260	7.3	2.9	264	1.1	.83	287	5.3	2.4
267	8.4	2.8	270	1.4	1.0	294	6.1	2.7
275	9.6	3.3	276	1.8	1.2			
281	10.6	3.3	277	1.8	1.3			
287	11.7	3.9	283	2.3	1.5			
294	13.0	3.8	289	2.8	1.8			

Tabelle 6: Diffusionskoeffizienten D [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] von 2,6-Di-*t*-butylphenol und kinetische Konstanten der Selbst- und Kreuztermination $2k_t^1, 2k_t^2$ und k_x [$10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$] von Phenoxyl- (R_1) und Isopropylolradikalen in 2-Propanol

T	D	$2k_t^1$	k_x	$2k_t^2$
223	.44	.90	.84	1.8
225	.49	1.1	.99	1.8
225	.49	.89	.84	3.7
249	1.2	2.1	3.0	3.6
249	1.2	2.1	3.4	3.3
249	1.2	2.0	4.5	4.7
263	1.9	2.5	7.9	7.4
263	1.9	2.5	7.4	7.2
263	1.9	2.9	5.2	5.5
275	2.8	2.9	9.1	8.3
275	2.8	3.0	8.9	7.8
275	2.8	3.2	8.9	7.8

Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten D [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] von 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol und kinetische Konstanten der Selbsttermination $2k_t$ [$10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$] und Fragmentation k_f [s^{-1}] von Phenoxyradikal R_2 und Dimerem D_2 in verschiedenen Lösungsmitteln

T[K]	D	$2k_t$	k_f
Acetonitril			
253	6.9	2.4	1.7
255	7.1	2.4	2.7
257	7.5	2.4	3.5
259	7.8	2.5	4.9
261	8.1	2.4	6.5
263	8.4	2.6	8.4
1,2-Butylenoxid			
227	3.8	.65	.052
231	4.2	.74	.065
234	4.4	.81	.11
237	4.8	.88	.16
240	5.1	.97	.27
243	5.5	.89	.42
247	5.9	.97	.67
255	7.0	1.1	2.8

Tabelle 7: Fortsetzung

T[K]	D	$2k_t$	k_1
n-Heptan			
221	4.3	.91	.011
225	4.7	1.1	.020
228	5.0	1.1	.043
233	5.6	1.3	.12
236	5.9	1.3	.20
240	6.4	1.5	.36
244	7.0	1.5	.61
247	7.4	1.6	1.1
250	7.8	1.7	1.5
254	8.3	1.8	2.4
3-Methyl-3-pentanol			
250	.56	.61	.29
252	.61	.76	.55
254	.67	.63	.73
254	.67	.81	.41
255	.69	.69	.59
257	.77	.95	1.2
260	.85	.89	1.8
260	.85	.83	1.4
263	.97	1.1	2.6
265	1.1	1.3	3.9

Tabelle 7: Fortsetzung

T[K]	D	$2k_t$	k_f
t-Butylbenzol			
232	1.3	.32	.049
235	1.5	.38	.097
237	1.6	.39	.13
241	1.8	.49	.26
248	2.2	.61	.81
252	2.4	.68	1.4
255	2.6	.71	2.0
257	2.8	.76	3.1
260	3.0	.87	5.1
Phthalsäure-di-n-butylester			
263	.55	.22	1.2
263	.55	.22	1.3
263	.55	.22	1.3
269	.69	.23	2.4
269	.69	.25	2.7
269	.69	.24	2.6
275	.87	.33	9.5
275	.87	.32	9.9
275	.87	.31	9.8

Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten von 2,6-Di-t-butylphenol (D^1) und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (D^2), Viskosität η der Lösungen und Mikroreibungsfaktor φ bei Zimmertemperatur

Lösungsmittel (1.37 M Peroxid)	D^1 [$10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	D^2 [$10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	η cPoise	φ (D^2)
Acetonitril	13.7	14.0	0.39	1.1
1,2-Butylenoxid	12.8	13.5	0.45	1.3
2-Propanol	4.5	-	1.65	1.6 ^{a)}
n-Heptan	15.1	15.4	0.43	1.4
3-Methyl-3-pentanol	3.2	3.0	2.42	1.5
t-Butylbenzol	6.0	6.2	1.13	1.5
Phthalsäure-di-n-butylester	-	1.6	7.14	2.4

1) $\varphi(D^1)$

Tabelle 9: Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien $[k/mol]$ der Diffusionskoeffizienten $D [cm^2 s^{-1}]$ der Ausgangsphenole, der kinetischen Konstanten für Selbst- und Kreuztermination $2k_t, k_x [M^{-1} s^{-1}]$ der Radikale R_1, R_2 und IP sowie der Fragmentation $k_1 [s^{-1}]$ in verschiedenen Lösungsmitteln. Fehler sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Reaktionssystem		D		$2k_t$		k_1	
Radikal	Lösungsmittel	log(A)	E_S	log(A)	E_a	log(A)	E_a
$R_1, 2k_t$	Acetonitril	-3.08(5)	10.0(3)	9.9(3)	4.9(13)	-	-
	1,2-Butylenoxid	-2.99(5)	10.7(3)	10.1(3)	8.5(5)	-	-
	n-Heptan	-3.01(5)	10.2(3)	10.2(1)	8.8(3)	-	-
	3-Methyl-3-pentanol	-1.3(1)	23.7(8)	11.2(1)	16.2(6)	-	-
	t-Butylbenzol	-2.74(8)	13.9(5)	10.7(1)	12.5(4)	-	-
$R_1 \cdot IP, 2k_t^1$ k_x $2k_t^2$	2-Propanol	-2.2(1)	17.9(6)	10.5(2)	10.5(9)	-	-
	2-Propanol	-	-	12.7(4)	19.8(22)	-	-
	2-Propanol	-	-	11.4(4)	13.3(2)	-	-
$R_2, 2k_t$	Acetonitril	-2.92(5)	10.9(4)	8.9(5)	2.7(26)	16.8(7)	80(3)
	1,2-Butylenoxid	-2.95(6)	10.7(4)	9.6(3)	7.8(12)	17.0(8)	81(5)
	n-Heptan	-3.03(5)	10.0(3)	10.1(2)	8.9(5)	15.1(2)	72(1)
	3-Methyl-3-pentanol	-1.3(1)	23.9(6)	13.0(9)	25.1(45)	19(1)	93(5)
	t-Butylbenzol	-2.69(8)	14.1(5)	11.3(2)	16.6(7)	16.8(7)	80(3)
	Phthalsäure-di-n-butylester	-1.8(3)	22.8(21)	11.3(5)	20(3)	25(2)	126(10)

Tabelle 10: Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien $[k]/\text{mol}$ des Verhältnisses k_C^-/k_C^+ (s. Text) und der Fragmentationskonstante k_D aus Anpassungen mit blockiertem $\log(A_D^{\text{res}})$, sowie die Stabilisierungsenergie ΔE $[kJ/\text{mol}]$ in verschiedenen Lösungsmitteln mit molarer Polarisation $[P]$ $[\text{cm}^3\text{mol}^{-1}]$.

Reaktionssystem						
Radikal	Lösungsmittel	A_C^-/A_C^+	$E_C^- - E_C^+$	$\log(A_D^{\text{res}})$	E_D^{res}	ΔE [P]
R ₁	Acetonitril	60(40)	6.8(18)	-	-	3.2(28) 14.8(8)
	2-Propanol	660(400)	12.9(20)	-	-	4.9(39) 25.4(16)
	1,2-Butylenoxid	28(7)	2.5(6)	-	-	8.2(16) 24.4(14)
	n-Heptan	20(3)	1.5(3)	-	-	8.7(13) 37.8(6)
	3-Methyl-3-pentanol	210(60)	9.1(6)	-	-	14.5(16) 41.4(24)
	t-Butylbenzol	13(25)	1.6(9)	-	-	12.3(14) 49.0(24)
R ₂	Acetonitril	650(400)	9.0(15)	16.4	78(3)	1.9(25) 14.8(8)
	1,2-Butylenoxid	91(40)	3.1(10)	16.4	78(5)	7.6(20) 24.4(14)
	n-Heptan	22(5)	0.8(5)	16.4	78(1)	8.8(15) 37.8(6)
	3-Methyl-3-pentanol	1(9)	-1.8(57)	16.4	80(5)	26(7) 41.4(24)
	t-Butylbenzol	3(10)	-2.7(7)	16.4	78(3)	16.8(17) 49.0(24)
	Phthalsäure-di-n-butylester	32(40)	3.0(30)	16.4	83(10)	19.7(40) 84.7(42)

Tabelle 11: Zur Berechnung der molaren Polarisation. f_A : geschätzter Anteil der Atompolarisation des Gemisches, n_D : Brechungsindex, M : Molekulargewicht, ρ_f : Dichte und $[P]_e$: Elektronenpolarisation des reinen Lösungsmittels, ρ : Dichte des Gemischs, x : Molenbruch von Di-t-butyl-peroxid, $[P]$: molare Polarisation der Gemische nach (88).

	f_A [%]	n_D	M $\left[\frac{g}{mol}\right]$	ρ_f $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	$[P]_e$ $\left[\frac{cm^3}{mol \cdot l}\right]$	ρ $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	x [%]	$[P]$ $\left[\frac{cm^3}{mol \cdot l}\right]$
Acetonitril	10	1.344	41.05	0.786	10.54	0.786	7.1	14.8
1,2-Butylenoxid	6	1.385	72.0	0.830	19.36	0.819	11.2	24.4
2-Propanol	25	1.377	60.0	0.786	16.72	0.784	10.0	25.4
n-Heptan	4	1.3878	100.2	0.684	32.91	0.708	17.6	37.8
3-Methyl-3-pentanol	25	1.418	102.2	0.827	29.66	0.818	15.2	41.4
t-Butylbenzol	10	1.493	134.0	0.867	42.78	0.855	18.2	49.0
Phthalsäure-di-n-butylester	25	1.491	278	1.040	73.73	0.980	27.9	84.7
Di-t-butylperoxid	-	1.389	184.1	0.794	52.23	-	-	-

Tabelle 12: Relative Erzeugungsraten r und Konstanten der Kreuztermination α aus kinetischen Messungen und Verhältnis der stationären Konzentrationen mit $R_1 = t$ -Butyl- und $R_2 = 2,4,6$ -Tri- t -butylphenoxy-radikale für verschiedene Konzentrationen an Di- t -butylketon [DTBK]. Die reduzierten Konzentrationen x_s und y_s sowie y_s/x_s sind aus r und α nach (99-100) berechnet.

$[\text{DTBK}]^{-1}$ (M^{-1})	r	α	$\frac{[R_2^\infty]}{[R_1^\infty]}$	x_s	y_s	y_s/x_s
0.89	0.07	0.23	0.29	0.96	0.32	0.33
1.78	0.16	0.25	0.65	0.92	0.70	0.76
2.37	0.23	0.27	0.85	0.88	0.95	1.08
2.92	0.25	0.24	1.4	0.87	1.17	1.34
3.94	0.33	0.22	1.5	0.82	1.8	2.2
3.99	0.38	0.28	1.9	0.79	1.8	2.3
5.82	0.53	0.29	3.1	0.68	2.6	3.8
8.74	0.69	0.26	6.9	0.56	4.8	8.6
11.1	0.83	0.25	14.8	0.41	8.1	19.7
11.8	0.92	0.21	25	0.29	15.1	52.2

Tabelle 13: Verhältnis der stationären Konzentrationen von 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenoxy- (R_2) und 1-Ethylolradikalen (R_1) für verschiedene Di-t-butyl-4-methylphenolkonzentrationen [DTBPh] bei der Photolyse von Di-t-butylperoxid in Ethanol.

[DTBPh] (mM)	$\frac{[R_2^\infty]}{[R_1^\infty]}$
9,1	0,095
18,2	0,18
24,5	0,36
36,3	0,64
45,4	1,0
55,0	1,8
63,5	2,2
81,7	5,0
90,8	6,6
100	8,3
110	12,2
150	20,5
182	31,3
227	37,6
327	61,7
454	111

10. LITERATUR

- [1] B.J. Finlayson-Pitts und J.N. Pitts jr.
"Atmospheric Chemistry", J. Wiley & Sons, New York 1986
- [2] W.A. Pryor, "Free Radicals in Biology", Vol 1-5,
W.A. Pryor Ed., Academic Press, New York 1976
- [3] B. Giese, "Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds", J.E. Baldwin Ed., Pergamon Press, Oxford 1986
- [4] B. Giese und J. Dupuis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 622 (1983),
J. Dupuis, B. Giese, D. Rüegge, H. Fischer, H.-G. Korth und
R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 896 (1984)
- [5] Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 13:
Radical Reaction Rates in Liquids, H. Fischer Ed., Springer Berlin 1984
- [6] H. Fischer und H. Paul, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 200 (1987)
- [7] H.-H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2130 (1978)
- [8] M. Lehni, Dissertation, Universität Zürich 1983
- [9] M. Lehni, H.-H. Schuh und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 705 (1979)
- [10] M. Lehni und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 733 (1983)
- [11] J. Lipscher, Dissertation, Universität Zürich 1982
- [12] J. Lipscher und H. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2555 (1984)
- [13] H.-R. Dütsch, Dissertation, Universität Zürich 1982
- [14] H.-R. Dütsch und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 195 (1982)
- [15] K. Münger, Dissertation, Universität Zürich 1985
- [16] K. Münger und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 809 (1985)
- [17] K. Münger und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 1213 (1984)
- [18] D. Rüegge und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 145 (1986),
ibid. **19**, 719 (1987)
- [19] D. Rüegge und H. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, im Druck
- [20] H. Fischer, H. Paul, K. Münger und T. Dschen,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 213 (1985)
- [21] H.-R. Dütsch und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, (1981)
- [22] H. Paul, Dissertation, Universität Zürich 1973
- [23] H. Paul und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **56**, (1973)

- [24] Nicolet, "Series 1170, Signal Averaging System", Instruction Manual, Nicolet, Instrumentation Cooperation, Madison, Wisconsin
- [25] "Data Collection Service", Rechenzentrum der Universität Zürich, *RZU aktuell*, **33**, (1980)
- [26] M.L. Randolph in "Biological Application of Electron Spin Resonance", H.M. Schwartz, J.R. Bolton und D.C. Borg Ed., Wiley, New York 1972
- [27] "Organikum", Verlag deutscher Wissenschaften, B. Fichte Ed., Berlin 1977
- [28] H.J.V. Tyrell, P. J. Watkins, *Ann. Rep. Progr. Chem.*, **73a**, 35 (1976)
- [29] F. Jent, Fortgeschrittenenpraktikum, Arbeitsbericht
- [30] P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis", McGraw-Hill Book Company, New York, 1969
- [31] W.T. Eadie, D. Drijard, F.E. James, M. Roos und B. Sadoulet, "Statistical Methods in Experimental Physics", North Holland 1971
- [32] B.L. van der Waerden, "Mathematische Statistik", Springer Berlin 1971
- [33] F. James, M. Roos, *Computer Physics Communications*, **10**, 343 (1975)
- [34] K.E. Atkins, "An Introduction to Numerical Analysis", John Wiley & Sons, New York 1978
- [35] E. Fehlberg, *Computing*, **4**, 93 (1969)
- [36] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963)
- [37] M.S. Caceci und W.P. Cacheris, *Byte*, **9(5)**, 340 (1984)
- [38] J.A. Nedler, R. Mead, *Computer Journal*, **7**, 308 (1965)
- [39] D. Rügge, "Programm zur kinetischen Auswertung", (1988), Bibliothek des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich
- [40] F. Schneider, M. Plato, "Elektronenspin-Resonanz", Thiemig Kg München 1971
- [41] A.L.J. Beckwith und K.U. Ingold, "Rearrangements in Ground and Excited States", Vol 1, P. de Mayo Ed., Academic Press, New York 1980
- [42] D. Griller und K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 193 (1980)
- [43] D. Griller und K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 317 (1980)
- [44] D. Griller und B.P. Roberts, *Chem. Commun.*, 1035 (1971)
- [45] D. Griller und B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1471 (1972)
- [46] J.D. Coyle, *Chem. Rev.*, **78**, 97 (1978)
- [47] T. Kaiser und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1475 (1979)
- [48] T. Kaiser, L. Grossi und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 223 (1978)
- [49] T. Kaiser, Dissertation, Universität Zürich 1979

- [50] T. Kaiser, L. Grossi und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 223 (1978)
und dort zitierte Referenzen
- [51] H. Paul und C. Segaud, *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 637 (1980)
und dort zitierte Referenzen
- [52] K.U. Ingold, B. Maillard und J.C. Walton,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 970 (1981)
- [53] R.K. Solly und S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1**, 315 (1969)
- [54] H. Hefter und H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 493 (1970)
- [55] L. Lunazzi, K.U. Ingold und J.C. Scaiano, *J. Phys. Chem.*, **87**, 529 (1983)
- [56] N.J. Turro, I.R. Gould und B.H. Baretz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 531 (1983)
- [57] J.K. Vollenweider und H. Paul, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 791 (1986)
- [58] E.T. Denisov und I.V. Khudyakov, *Chem. Rev.*, **87**, 1313 (1987)
- [59] I.V. Khudyakov und B.I. Yakobson, *Rev. Chem. Intermediates*, **7**, 271 (1986)
- [60] A.I. Burshtein, I.V. Khudyakov und B.I. Yakobson,
Prog. Reaction Kinet., **13**, 221 (1984)
- [61] I.V. Khudyakov, P.P. Levin und V.A. Kuzmin,
Russ. Chem. Rev., **49**, 982 (1980)
- [62] M. von Smoluchowski, *Z. phys. Chem.*, **92**, 129 (1917)
- [63] D.J. Williams und R. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2775 (1968)
- [64] P.P. Levin, I.V. Khudyakov und V.A. Kuzmin,
Int. J. Chem. Kinet., **12**, 147 (1980)
- [65] P.P. Levin, I.V. Khudyakov und V.A. Kuzmin,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **2**, 255, (1980) engl. Übersetzung
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **29**, 175 (1980)
- [66] I.V. Khudyakov, G.R.H.I. de Jonge und V.A. Kuzmin,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **7**, 1492, (1978) engl. Übersetzung
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **27**, 1304 (1979)
- [67] I.V. Khudyakov, P.P. Levin, V.A. Kuzmin und G.R.H.I. de Jonge,
Int. J. Chem. Kinet., **11**, 357 (1979)
- [68] C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry",
H.F. Ebel Ed., Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979
- [69] L.R. Mahoney und S.A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 585 (1972)
- [70] H.-D. Becker, *J. Org. Chem.*, **30**, 982 (1965)
- [71] E.J. Land und G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2016 (1963)
- [72] S.A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 581 (1972)

- [73] D. Griller, L.R. Barclay und K.U. Ingold,
J. Am. Chem. Soc., **97**, 6151 (1975)
- [74] H. Zeldes und R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1465 (1967)
- [75] Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 9:
Magnetic Properties of Free Radicals, H. Fischer Ed., Springer Berlin 1984
- [76] V.A. Daragan, E.Ae. Ilina und I.V. Khudyakov
Izorn. Fizic. Khim., **60**, 572 (1986)
- [77] A.I. Burshtein, I.V. Khudyakov und P.P. Levin,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **2**, 261, (1980) engl. Übersetzung
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **29**, 261 (1980)
- [78] D.R. Armstrong, C. Cameron, D.J. Nonhebel und P.G. Perkins,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 563 (1983)
- [79] R. Zahradnik und P. Čarský, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 327 (1973)
- [80] H. Langhals und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **111**, 543 (1978)
- [81] S.W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics",
McGraw-Hill 1960
- [82] C.J.F. Böttcher, "Theory of Electric Polarisation",
Elsevier Publishing 1952
- [83] R.W. Fessenden, P.M. Carton, H. Paul und H. Shimamori,
J. Phys. Chem., **83**, 1676 (1979)
- [84] F. London, *Z. f. Physik*, **63**, 222 (1930)
- [85] E.F. Meyer und R.E. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3162 (1966)
- [86] G. Geiger und J.R. Huber, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 989 (1981)
- [87] H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3925 (1986)

LEBENS LAUF

Daniel Rüegge
von Frick AG
geboren am 7. April 1959 in Glarus

- | | |
|-------------|--|
| 1966 - 1972 | Primarschulen in Romanshorn und Zumikon |
| 1972 - 1978 | Besuch des Literargymnasiums Zürichberg in Zürich und
Erwerb des Maturazeugnisses Typus B |
| 1978 - 1983 | Studium der physikalischen Chemie mit Nebenfach Informatik
an der Universität Zürich |
| 1984 - 1988 | Tätigkeit als Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Zürich und Dissertation unter der Anleitung
von Prof. Dr. H. Fischer |

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika an der Universität Zürich bei den Professoren, Dozenten und Lehrbeauftragten Ammeter, Arndt, Batschelet, Bauknecht, Dreiding, Engfer, Eugster, Fischer, Grauer, Günter, Habich, Heinzelmann, Hertz, Hess, Hesse, Hoesch, Huber, Lendi, Marty, Meyer, Nievergelt, Oswald, Paul, Philipsborn, Thueler, Spalinger, Veprek, Viscontini, Wagnière und an der ETH Zürich bei Herrn Prof. Dr. R. Ernst.

